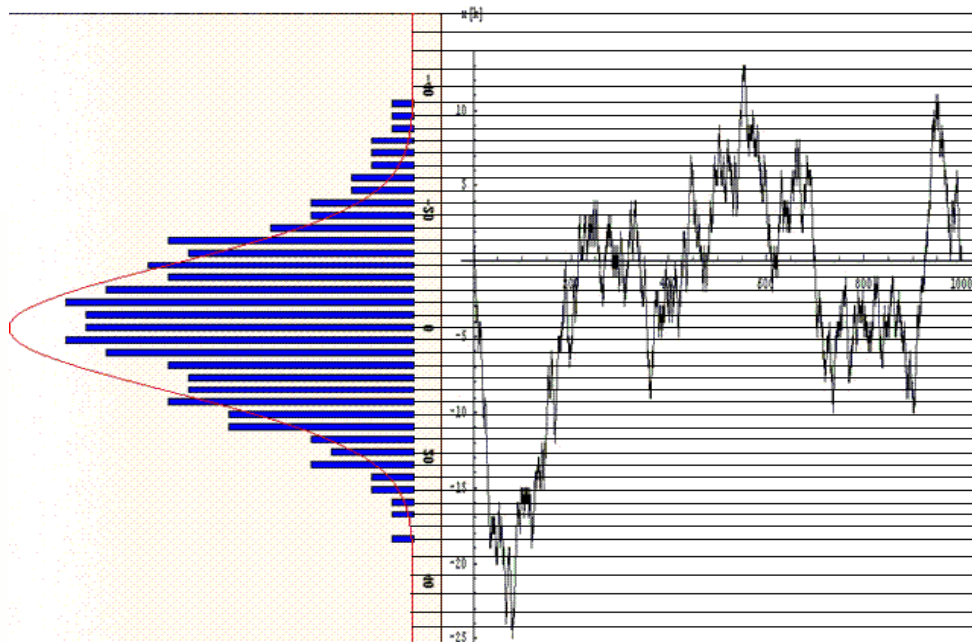


MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE DE DIFFUSION PARTICULAIRE A PARTIR DU MOUVEMENT BROWNIEN



Etudiants :

Alexandre AIMOND

Valentin DOUGUET

Sophie GERARD

Matthieu LEGUILLE

Quentin SCORNET

Johanna VAUCHEL

Enseignant-responsable du projet :

Jérôme YON

Date de remise du rapport : 18/06/2010

Référence du projet : STPI/P6-3/2009 – 004

Intitulé du projet : **Mise en évidence du phénomène de diffusion particulière à partir du mouvement brownien.**

Type de projet : **Bibliographique et expérimental**

Objectifs du projet :

L'objectif principal de notre projet était de comprendre le phénomène de diffusion brownienne, c'est-à-dire de l'expliquer grâce au mouvement brownien. Après la découverte historique des origines de celui-ci, nous devons modéliser le phénomène grâce aux lois physiques et de probabilités. Ainsi nous avons pour objectif de réussir à observer ces deux phénomènes et à les modéliser par des relations. Enfin, l'enjeu final a été de trouver le lien entre ces deux phénomènes à travers les relations trouvées.

TABLE DES MATIERES

1.	Introduction	5
2.	Méthodologie / Organisation du travail	6
3.	Travail réalisé et résultats	7
3.1.	Un peu d'histoire.	7
3.1.1.	Genèse du mouvement brownien.....	7
3.1.2.	Les approches théoriques du mouvement brownien.....	8
3.2.	Modélisation mathématique du mouvement brownien.	10
3.2.1.	De l'observation aux calculs : la loi binomiale.....	10
3.2.2.	Loi Normale.....	13
3.2.3.	Approche expérimentale.	15
3.3.	Le phénomène de diffusion.	17
3.3.1.	La loi de Fick.....	17
3.3.2.	Détermination du coefficient de diffusion D par le Principe Fondamental de la Dynamique.....	20
3.3.3.	Approche expérimentale.	20
4.	Conclusions et perspectives.....	23
5.	Bibliographie	24
6.	Annexes.....	25
6.1.	Les applications du mouvement brownien.....	25
Le mouvement brownien en économie	25	
Le mouvement brownien en chimie	26	
6.2.	Démonstration mathématique de la loi Binomiale.....	28
6.3.	La fonction de densité.	29
6.4.	Calcul du coefficient de diffusion.	30

1. INTRODUCTION

Lorsque l'on observe la fumée d'un volcan, on peut facilement voir qu'elle se diffuse dans l'atmosphère. En fait, cette diffusion est due en partie au mouvement brownien et nous le démontrerons plus tard. Bien sûr il y a aussi la présence de phénomènes comme le vent ou la convection qui entre aussi en compte dans ce cas.

Nous avons décidé dans ce projet de considérer le mouvement brownien suivant un modèle de marche aléatoire. Cette méthode probabiliste a été expérimenté pour la première fois par Einstein, longtemps après la découverte du mouvement brownien. De cette façon, les vitesses des particules ne sont pas prises en compte et on considère les particules comme étant dans un système isolé, donc n'étant soumises à aucune force. Cette méthode nous a donc permis, après un raisonnement très mathématique grâce notamment aux lois binomiales et normales, de modéliser par des relations mathématiques le phénomène de mouvement brownien. Ensuite il a fallu trouver le lien entre ces relations mathématiques et les relations physiques de la diffusion brownienne, grâce à des lois physiques comme la loi de Fick.

Tout d'abord, notre projet comprend une partie sur l'historique de la découverte du mouvement brownien. Puis, nous pouvons trouver le raisonnement mathématique grâce aux lois de probabilité. Enfin, nous avons fait le lien avec la physique, en faisant apparaître la notion de diffusion.



2. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

Après une première séance de découverte du sujet, nous avons divisé le projet en trois parties : la partie historique, le raisonnement théorique, et la partie pratique avec le film de l'expérience en laboratoire. Afin d'être le plus efficace possible, nous nous sommes donc répartis les rôles par rapport aux matières suivies par chacun : Sophie ayant comme thématique CFI et étant en Images-Etudes, s'est occupée de l'expérience avec Alexandre. Quentin (EP/GM) et Johanna (GM/ASI) se sont lancés dans la partie raisonnement physique et mathématique. Enfin, Matthieu et Valentin, suivant tous les deux le cours de P8, ont commencé par étudier l'historique. Néanmoins, nous gardions un esprit de groupe, et chaque semaine, chacun apportait des informations supplémentaires sur les parties des autres.

Le 19 mai, Sophie, Matthieu et Johanna sont allés au laboratoire Coria à Mont Saint-Aignan, afin de réaliser l'expérience avec les grains de pollen. Puis nous avons réalisé des vidéos sur l'observation du phénomène de diffusion, afin de les présenter à l'oral. Nous nous sommes donc par la suite, concentrés sur la rédaction du rapport et la préparation de l'oral.



Figure 1 : Schéma de l'organisation chronologique du groupe.

Notre groupe a bien fonctionné car nous avons su tirer parti des qualités et spécialités de chacun. Malgré des emplois du temps différents, nous nous sommes parfois réunis en petits groupes en dehors des heures de projet, et nous communiquions régulièrement par mails. Ainsi, nous nous tenions très régulièrement au courant des avancées et découvertes de chacun.



3. TRAVAIL REALISE ET RESULTATS

3.1. Un peu d'histoire.

3.1.1. Genèse du mouvement brownien.

Robert Brown est un botaniste britannique du XIXe siècle. C'est paradoxalement à une découverte non botanique que le nom de Brown est resté attaché : celle du *mouvement brownien*.



Figure 2: Robert Brown

Nous sommes en 1827. La thermodynamique est à ses premiers balbutiements, motivée par la nécessité de perfectionner et donc de comprendre les machines à vapeur. La théorie corpusculaire de la matière, même si elle semble déjà bien ancrée dans l'esprit des chimistes, ne l'est pas encore dans l'esprit des physiciens, et encore moins des botanistes. Les progrès de l'optique instrumentale ont fourni aux scientifiques des microscopes dont la qualité est suffisante pour permettre l'étude de nombreux micro-organismes. C'est sous l'un de ces microscopes que le botaniste écossais Robert Brown (1773-1858) installe une lamelle de verre, porteuse d'une petite goutte d'eau, dans laquelle il a dispersé des grains de pollen, objet principal de ses travaux. Il constate que ces grains sont animés d'un mouvement erratique incessant. Il est

tenté d'expliquer ce mouvement par le caractère vivant du pollen observé. Pour s'en convaincre, il réalise des observations similaires sur de la matière non organique. Il constate alors que le même type de mouvement apparaît dès que des particules suffisamment petites sont présentes. Il doit donc se rendre à l'évidence : le mouvement brownien est d'origine physique et non biologique. Ne trouvant aucune autre explication à ce phénomène, Robert Brown fut conduit à supposer que les grains de pollen avaient une motricité propre.

Il faudra attendre un demi-siècle pour qu'en 1877, les physiciens Joseph Delsaux (1828-1891) et Ignace Carbonnelle (1829-1889) avancent l'hypothèse selon laquelle ce mouvement aléatoire des grains de pollen serait lié à l'agitation thermique des molécules constituant le fluide environnant. Le contexte scientifique était favorable. En effet, un large consensus s'était formé depuis plus de 20 ans autour de la vision moléculaire de la matière. De plus, les principes de la thermodynamique, qui avaient été dégagés entre 1824 et 1845 par S. Carnot, J. Joule et bien d'autres, firent germer, dès 1850, l'idée selon laquelle la chaleur ne serait autre que l'énergie mécanique des molécules en mouvement aléatoire. La théorie cinétique des gaz, visant précisément à décrire ce mouvement, vit le jour grâce à J.C. Maxwell et L. Boltzmann, aux alentours de 1860. Imprégnés de ces idées sur l'agitation thermique, Delsaux et Carbonnelle comprirent que le mouvement des grains de pollen (infiniment plus gros que des molécules) était dû au bombardement incessant qu'ils subissent de la part des innombrables molécules du fluide environnant, en proie à l'agitation thermique. L'introduction de cette explication purement physique allait faire passer le mouvement brownien du rang de curiosité botanique au rang de phénomène physique à part entière, captivant ainsi l'attention minutieuse de nombreux expérimentateurs. Parmi eux, citons Louis-Georges Gouÿ (1854-1926), qui effectua entre 1887 et 1895 une étude expérimentale très détaillée, montrant la dépendance du phénomène par rapport à la température, à la taille des grains et à la viscosité du fluide.



3.1.2. Les approches théoriques du mouvement brownien.

Le XIX^{ème} siècle vieillissant dut céder la place à son jeune successeur sans avoir pu faire émerger une réelle théorie du mouvement brownien. Dès le début du siècle, l'étude du mouvement brownien a des prolongements féconds en physique, chimie et mathématique. En 1905 est publiée la subtile approche théorique d'Albert Einstein, qui consacra une série d'articles au mouvement brownien.



Figure 3: Albert Einstein

Albert Einstein l'utilise comme méthode d'observation pour confirmer l'existence des atomes dans la molécule. De plus, Einstein montre que la mesure de certaines propriétés de particules en mouvement brownien permet de déterminer plusieurs constantes physiques telles que les masses des atomes et la valeur du nombre d'Avogadro. La théorie atomique d'Einstein comporte deux parties. Dans la première il établit une équation de la diffusion d'une particule brownienne en suspension dans un fluide. Dans la deuxième, il relie la vitesse mesurable de la diffusion de la particule brownienne à d'autres quantités physiques comme le nombre d'Avogadro et la constante des gazes parfaits. Pour décrire le phénomène de diffusion brownien, Einstein privilégia une approche probabiliste plutôt que mécanique. En effet, dans le langage mathématique de la mécanique classique, il faut connaître la vitesse initiale de la particule et les directions des impulsions de chaque particule, ce qui est impossible. Sa démarche faisait intervenir des arguments de thermodynamique mêlés à des considérations de théorie cinétique basées sur la notion de marche au hasard (la marche erratique qu'aurait un homme ivre choisissant à chaque instant de faire un pas dans une direction et un sens totalement aléatoire). Indépendamment, et à peu près à la même époque, le physicien autrichien Maryan von Smoluchowski (1872-1917) publiera une autre étude théorique, purement cinétique, sans doute moins détaillée mathématiquement que celle d'Einstein, mais plus pragmatique. Les conclusions de ces deux théories voisines seront vérifiées expérimentalement par Jean Perrin(1870-1942) en 1908. Pour ce faire, il observa directement, au microscope, le mouvement de 500 particules de gomme gutte calibrées, dont le diamètre était inférieur au millième de millimètre ! Il vérifia ainsi une des propriétés les plus remarquables du mouvement brownien, prédite par Einstein : la distance parcourue en moyenne par une particule pendant un certain intervalle de temps

croît comme la racine carrée de la durée de cet intervalle de temps. Il déduira même de ses expériences une mesure du nombre d'Avogadro relativement précise pour l'époque. Jean Perrin à d'ailleurs fournie une bonne description du mouvement brownien :

« Ils vont et viennent en tournoyant, montent, descendent, remontent encore, sans tendre aucunement vers le repos ».



Figure 4: Paul Langevin

Toujours à cette même époque, en 1908, Paul Langevin (1872-1946) proposa un modèle théorique du mouvement brownien plus subtil que le modèle de la marche au hasard de l'homme ivre : il introduisit l'idée que la force exercée par les molécules du fluide environnant



sur une particule brownienne pouvait se décomposer en une partie purement aléatoire, et une partie déterministe que l'on peut voir comme une force de friction fluide, proportionnelle à la vitesse relative de la particule par rapport au fluide. Sous cette hypothèse, la vitesse de la particule brownienne obéit à une équation connue sous le nom d'équation de Langevin.



Figure 5: Norbert Wiener

C'est durant cette même période que le mouvement erratique de la particule a été abondamment étudié par de nombreux mathématiciens. Norbert Wiener, notamment, a complètement défini le processus aléatoire qui modélise ce phénomène. C'est à partir des observations de Jean Perrin qui évoque dans ses travaux « des courbes sans tangente des mathématiciens ». Wiener se propose alors de bâtir un modèle dans lequel les trajectoires sont continues, avec une vitesse infinie en tout point. Ce mouvement brownien idéalisé est depuis nommé *processus de Wiener*.

Le mouvement brownien, qui naquit de la curiosité d'un botaniste, qui fut ensuite étudié par les physiciens, s'en est allé ensuite conquérir indirectement d'autres domaines de la science comme les mathématiques, la physico-chimie des colloïdes, ou la théorie quantique des champs. Le mouvement brownien est donc à la fois un phénomène naturel (mouvement désordonné de particules en suspension dans un liquide) et un objet mathématique (processus gaussien dont la variance des accroissements est égale au temps écoulé). Mais l'histoire ne s'arrête pas là, le mouvement brownien est toujours un sujet privilégié des scientifiques. (Annexe 1)



3.2. Modélisation mathématique du mouvement brownien.

3.2.1. De l'observation aux calculs : la loi binomiale.

L'observation au niveau macroscopique du mouvement brownien montre que la particule effectue un déplacement complètement aléatoire. En effet, quand on se place à l'instant $t=0$, la molécule a une infinité de position possible pour l'instant $t+1$. Si l'on se place à une dimension, il ne reste plus que deux possibilités : à droite ou à gauche. Nous allons donc commencer par étudier le mouvement brownien comme une marche aléatoire.

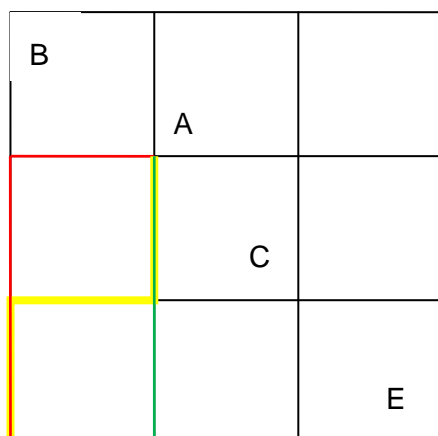


Figure 6 : Mouvement d'un grain de pollen

On s'intéresse ici à établir la loi permettant de trouver la probabilité qu'une particule se trouve en un endroit donné, dans le plan. Il faut donc définir sa position initiale, qu'on fixe en un point D. Puis on suit le cheminement de cette particule, en considérant de façon arbitraire qu'elle ne peut effectuer des déplacements que vers le haut ou vers la droite avec une probabilité égale qui vaut $\frac{1}{2}$. On fixe de la même façon un point d'arrivée A, dans le plan.

Puis on suit le raisonnement suivant : une fois que la particule a fait n pas, il existe un certain nombre de positions, dans le plan, où elle peut se trouver. Autrement dit, si on laisse la particule effectuer n mouvements, vers le haut ou vers la droite, il existe un nombre total de positions, qui dépend de n , où la particule peut se trouver.

Maintenant, on s'intéresse au nombre de chemins qu'il existe en tout pour que la particule aille du point D au point A. Ce nombre dépend également du nombre n de pas effectués.



- Ici, on peut voir que pour aller de D à A en 3 déplacements, il existe 3 chemins différents représentés en vert, jaune et rouge sur le dessin.
- De plus, B, C et E sont les autres points où aurait pu se trouver la particule après 3 déplacements.



Ainsi, en calculant le quotient :

$$\frac{\text{nombre de chemins possibles pour aller en } A \text{ après } n \text{ déplacements}}{\text{nombre de chemins possibles après } n \text{ déplacements}}$$

on obtiendra la probabilité que la particule considérée se trouve en A .

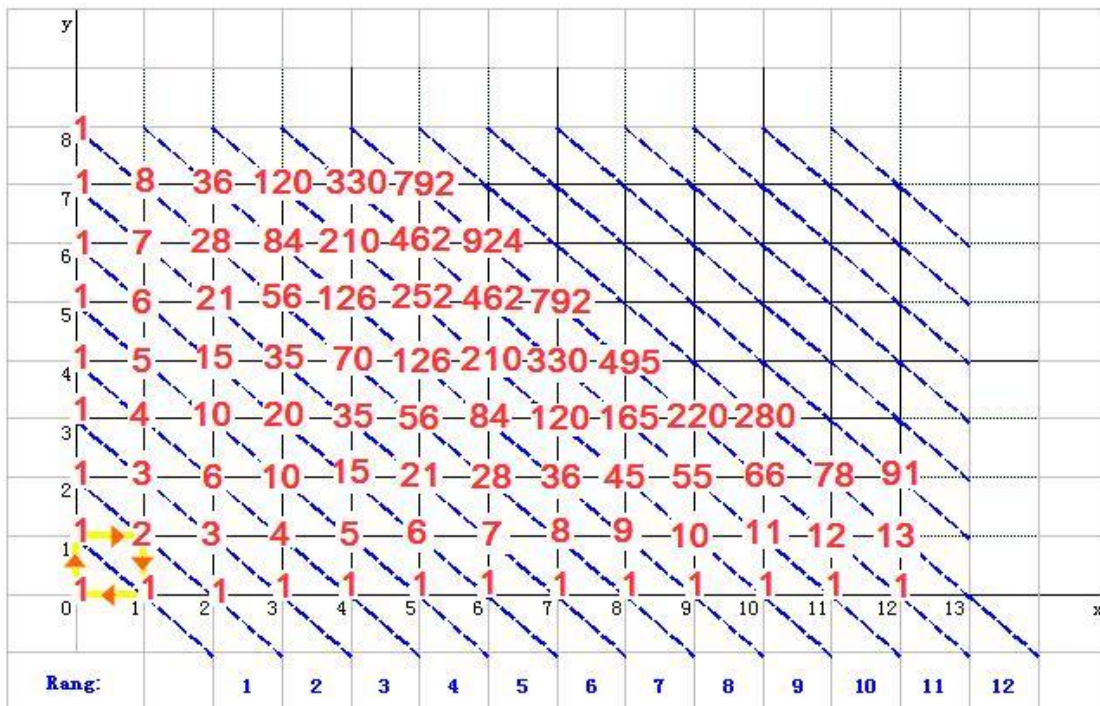
Soit X sa position, alors

$$P(X = A) = \frac{\text{nombre de chemins possibles pour aller en } A \text{ après } n \text{ déplacements}}{\text{nombre de chemins possibles après } n \text{ déplacements}}$$

Essayons de déterminer le numérateur et le dénominateur de cette expression.

Nombre de chemins possibles pour aller en A après n déplacements

Ainsi, dans notre exemple, il n’y a qu’un seul chemin possible pour aller en B ou en E en 3 déplacements : c’est la ligne droite. En revanche, il y en a 3 pour aller en A, comme pour aller en C. En répétant cette expérience pour un nombre différent de pas, on s’aperçoit que le nombre de chemins pour aller de A vers un point quelconque est donné par le schéma suivant :



Le rang correspond en fait au nombre de déplacements de la particule.



On s'aperçoit que ce graphe correspond au Triangle de Pascal et que le nombre de chemins pour aller jusqu'à un point donné est égal au coefficient binomial correspondant.

Après avoir attentivement étudié ce Triangle, nous sommes parvenus à plusieurs résultats :

- l'expression du coefficient binomial pour un point de coordonnées $(x; y)$ est la suivante : $\binom{x+y}{x}$

Par exemple, considérons le point F de coordonnées $(2,2)$: il existe donc $\binom{2+2}{2} = \frac{4!}{2!2!} = \frac{4 \times 3 \times 2}{2 \times 2} = 6$ chemins différents pour aller de l'origine jusqu'au point F.

- la somme $x + y$ est en fait égale à n , le nombre de pas effectué par la particule. On peut le vérifier facilement par simple lecture sur le graphique ci-dessus.

On en conclut donc que le nombre de chemins possibles pour aller en A après n déplacements est égal à :

$$\binom{n}{x}$$

(aussi égal à $\binom{n}{y}$). En effet, on montre mathématiquement que $\binom{n}{k} = \binom{n}{n-k}$.

Nombre de chemins possibles après n déplacements

Sachant qu'on a imposé à la particule de pouvoir aller à gauche ou en haut, elle a à chaque pas, deux choix possibles. Donc si on effectue n pas, il existe 2^n chemins possibles après n déplacements.

Conclusion

D'après ce qui précède on a donc :

$$P(X = A) = \frac{\binom{n}{x}}{2^n}$$

Avec A, un point de coordonnées (x, y)

Qui peut aussi s'écrire :

$$P(X = A) = \binom{n}{x} * \frac{1}{2^{x+n-x}}$$

$$\Leftrightarrow P(X = A) = \binom{n}{x} * \frac{1}{2^x * 2^{n-x}}$$



$$\Leftrightarrow P(X = A) = \binom{n}{x} * \left(\frac{1}{2}\right)^x * \left(\frac{1}{2}\right)^{n-x}$$

On retrouve donc une probabilité de la forme :

$$P(X = A) = \binom{n}{k} * p^k * q^{n-k}$$

qui permet de dire que **la variable position X suit une loi binomiale.**

On a $p = 1 - q$ et $p = q = \frac{1}{2}$ qui est justifié par une probabilité égale pour la particule d'aller en haut ou à droite lors de son déplacement.

On généralise cette vision du déplacement dans le plan de la particule, dans l'espace.

Une approche plus mathématique est également envisageable, pour retrouver cette loi.

Voir Annexe 6.2 p. 25

Nous avons donc établi ici que la loi binomiale permet de décrire la position d'une particule.

Mais cette description peut être améliorée en prenant en compte des hypothèses supplémentaires permettant d'accéder à une loi plus précise encore.

3.2.2. Loi Normale.

Pour le mouvement brownien, il y a une infinité de positions possibles pour la particule. Par conséquent, n est très grand. Nous allons donc voir comment nous pouvons l'approximer par une loi Normale.

Soit X, une variable position aléatoire suivant la loi Binomiale de paramètre n et p. Lorsque n est assez grand (n>50) et 0,1 < p < 0,9 on dit que X suit la loi Normale de paramètre m et σ, avec m=np l'espérance et $\sigma = \sqrt{np(1-p)}$ l'écart-type.

eq 2.
$$P(X = x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$$

n est grand donc on considère que la fonction P(X=x) est une fonction continue.

Démonstration :

Soit k' la valeur de k pour laquelle p (X = k) admet un extrémum.

On utilise la formule de Stirling : $\ln k! \sim k \ln k - k + \frac{1}{2} \ln(2\pi k)$ pour calculer ln p (X = k).

d'où



$$\ln p(X = k) = \ln \left(\frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k} \right)$$

$$\begin{aligned} \ln p(X = k) \sim & n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) - k \ln k + k - \frac{1}{2} \ln(2\pi k) - (n-k) \ln(n-k) \\ & + (n-k) - \frac{1}{2} \ln(2\pi(n-k)) + k \ln p + (n-k) \ln q \end{aligned}$$

Or $p(X = k')$ est l'extrémum, donc la fonction \ln admet aussi un extrémum en $p(X = k')$ car \ln est croissante.

D'où
$$\frac{d \ln p(X=k)}{dk} = 0 \quad \text{pour } k=k'$$

$$\frac{d \ln p(X=k)}{dk} \sim \ln \frac{(n-k)p}{k(1-p)} + o\left(\frac{1}{k}\right) \sim 0 \quad \text{pour } k=k'$$

d'où
$$\frac{(n-k)p}{k'(1-p)} = 1$$

On obtient donc $k' = np$

Or k' est la valeur la plus probable puisque c'est la valeur pour laquelle $p(X = k)$ admet un extrémum. k' est donc l'espérance.

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \ln p(X=k)}{dk^2} & \sim \frac{-1}{n-k} - \frac{1}{k} + o\left(\frac{1}{k^2}\right) \\ \frac{d^2 \ln p(X = k')}{dk^2} & = \frac{-1}{np(1-p)} = \frac{-1}{\sigma^2} \end{aligned}$$

On peut donc écrire le développement limité au second ordre suivant :

$$\ln p(X = k) \sim \ln p(X = k') + \frac{(k - k')^2}{2} \frac{d^2 \ln p(X = k')}{dk^2} + o((k - k')^2)$$

$$\ln p(X = k) \sim \ln p(X = k') - \frac{(k - k')^2}{2\sigma^2} + o((k - k')^2)$$

d'où
$$p(X = k) \sim p(X = k') e^{-\frac{(k-k')^2}{2\sigma^2}}$$

or
$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(X = k) dk = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(X = k') e^{-\frac{(k-k')^2}{2\sigma^2}} dk = 1$$



$$p(X = k) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(k-k')^2}{2\sigma^2}} dk} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$$

D'où la distribution gaussienne :

eq 2. $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$

Ces calculs nous ont permis d'affiner encore la modélisation de la position d'une particule, et d'aboutir ainsi au fait que la variable position suit une loi normale.

Mais comment cela se traduit-il concrètement ? Nous allons voir maintenant comment appréhender ces notions d'un point de vue pratique.

3.2.3. *Approche expérimentale.*

Dans le cadre de notre projet, nous avons donc souhaité observer le mouvement brownien par nos propres moyens, et si possible filmer nos observations pour les faire partager ultérieurement lors de cours de physique par exemple.

Pour ce faire, l'INSA ne possédant pas le matériel adéquat (nous avons besoin d'un microscope optique, si possible intégré à une camera ou un appareil photo), nous avons donc du démarcher les universités et écoles alentours pour réaliser notre expérience.

Après avoir interrogé les universités situées au Madrillet, nous nous sommes tournés vers l'université de biologie de Mont-Saint-Aignan. Là-bas nous avons trouvé de l'aide auprès de Jean-Claude Mollet, enseignant chercheur en physiologie qui nous a gracieusement offert un peu de son temps et de son matériel pour nous permettre de mener à bien notre expérience.

En ce qui concerne l'expérience, nous avons choisi de reprendre la fameuse découverte de Brown en observant le mouvement de grains de pollen dans un liquide.

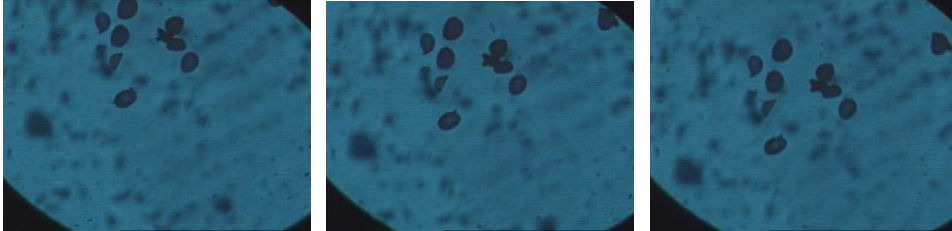


taille d'un grain de pollen de lys.

Nous voulions, en plus de l'observation standard du mouvement brownien, étudier l'influence du coefficient de diffusion, en modifiant la densité du liquide par exemple (nous avons effectué des expériences avec de l'huile, de l'eau, de l'éthanol à 90°, et de la vodka à 45°C) ou encore en modifiant la température (eau chaude puis eau froide).

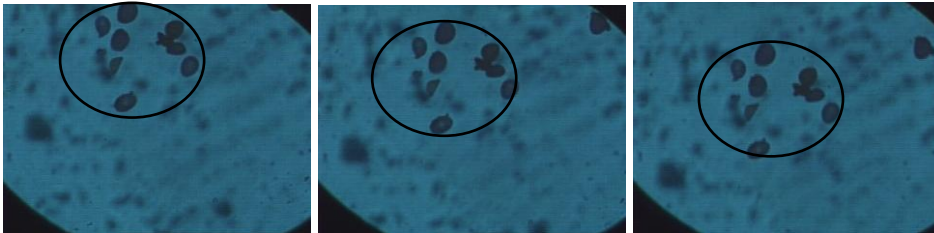


Voici un exemple des résultats que nous avons obtenu:



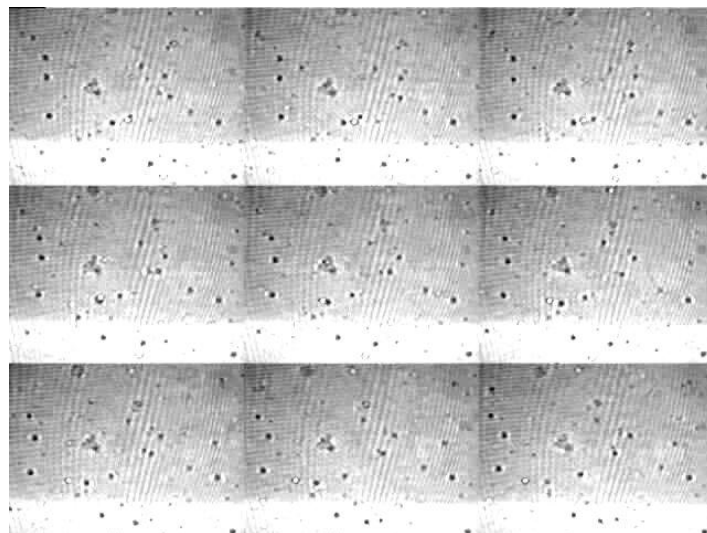
Grains de pollen de lys dans de l'eau. (x400)

Or, nous pouvons constater un mouvement de masse des molécules,



ce qui n'est pas du tout représentatif du mouvement brownien.

Voici un exemple de ce que nous aurions dû obtenir, c'est à dire un léger mouvement aléatoire pour chaque particule, indépendamment les uns des autres:



Observation du mouvement brownien d'après l'académie d' Aix-Marseille.

Lors de notre expérience, les mouvements de convections ont donc dominé le mouvement brownien, ce qui l'a malheureusement rendu inobservable.



3.3. Le phénomène de diffusion.

Le but de notre projet est de comprendre le phénomène de diffusion. Tout d'abord nous allons faire apparaître le coefficient de diffusion, puis nous allons plus particulièrement étudier la diffusion brownienne, c'est-à-dire, celle qui s'explique du mouvement brownien.

3.3.1. La loi de Fick.

On s'intéresse à la variation du nombre de particules N dans un volume élémentaire V , en fonction du temps.

D'où la relation

$$\frac{dN}{dt} V = - \iint_S \vec{\varphi} \cdot \vec{n} d^2S$$

Avec $\vec{\varphi}$ = le flux de particules traversant d^2S

et \vec{n} = le vecteur normal à la surface traversée par le flux et orienté vers l'extérieur.

Remarque : D est le coefficient de diffusion brownienne, qui joue un rôle très important nous allons le voir. Il dépend notamment de la température, de la viscosité du fluide où se trouve la particule, ainsi que du rayon de cette particule. Il caractérise en quelque sorte la vitesse de diffusion de la particule. Par exemple, pour des conditions données, un ensemble de particules diffusera plus vite si l'on augmente la température du milieu.

On applique la formule de Green-Ostrogradsky, on obtient :

$$\frac{dN}{dt} V = - \iiint_V \text{div}(\vec{\varphi}) d^3V$$

Or d'après la première loi de Fick : $\vec{\varphi} = -D \overrightarrow{\text{grad}} N$ et $\text{div}(\text{grad}) = \Delta$

Donc

$$\frac{dN}{dt} V = \iiint_V D \Delta N d^3V$$

$$\frac{dN}{dt} V = D \Delta N V$$

Donc

$$\frac{dN}{dt} = D \Delta N$$



A une dimension, on obtient :

$$\frac{dN(x, t)}{dt} = D\Delta N(x, t)$$

Vérifions maintenant que la fonction gaussienne $N(x,t) = f(x,t)$ est solution de cette équation.

Calculons la dérivée seconde de $f(x)$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \left(\frac{-x}{\sigma^2} + \frac{m}{\sigma^2} \right) e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \left(\frac{-1}{\sigma^2} + \left(\frac{x}{\sigma^2} - \frac{m}{\sigma^2} \right)^2 \right) e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}$$

On a démontré à partir de la formule de Fick la relation suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D * \Delta f$$

Ceci est l'équation de diffusion

On va partir du principe que l'on sait que notre fonction de densité de probabilité vérifie cette équation.

De plus, on a développé notre raisonnement en prenant l'exemple d'un cas en une dimension. f dépend donc de x . Mais si l'on se place en 3 dimensions, f dépendra comme on l'a vu de x, y et z . Cependant, l'expérience nous montre que cette fonction f dépend aussi nécessairement du temps. En effet, des phénomènes observables tels que la diffusion nous montrent que la probabilité qu'une particule se situe par exemple autour de son point de départ est plus élevée pour t proche de 0 et plus faible lorsque t tend vers l'infini. Les particules adoptent une marche aléatoire, se déplacent dans l'espace, d'où ce raisonnement intuitif.

Grâce à l'équation de diffusion trouvée précédemment, on va pouvoir ainsi déterminer l'expression de σ en fonction de t et de D .

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D * \Delta f \quad (1)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\sigma'}{\sigma^2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-m}{\sigma} \right)^2} + \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-m}{\sigma} \right)^2} * \left(\frac{1}{2} (x-m)^2 \right) * \left(\frac{2\sigma\sigma'}{\sigma^4} \right)$$

$$= \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-m}{\sigma} \right)^2} \left(-\frac{\sigma'}{\sigma} + \frac{(x-m)^2}{\sigma^3} \right)$$

$$\Delta f = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m}{\sigma}\right)^2} \left(-\sigma' + \frac{(x-m)^2\sigma'}{\sigma^3} \right) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m}{\sigma}\right)^2} \left(-\frac{1}{\sigma^2} + \frac{(x-m)^2}{\sigma^4} \right)$$

Soit, d'après (1) :

$$\begin{aligned} -\frac{\sigma'}{\sigma} + \frac{(x-m)^2}{\sigma^3} &= \left(-\frac{1}{\sigma^2} + \frac{(x-m)^2}{\sigma^4} \right) * D \\ \Leftrightarrow -\sigma'\sigma^3 + (x-m)^2\sigma'\sigma &= D((x-m)^2 - \sigma^2) \\ \Leftrightarrow \sigma' &= \frac{D((x-m)^2 - \sigma^2)}{(x-m)^2\sigma - \sigma^3} \\ \Leftrightarrow \sigma' &= \frac{D}{\sigma} \end{aligned}$$

eq 3.

$$\sigma(t) = \sqrt{2Dt}$$

On généralise à 3 dimensions en faisant intervenir d qui correspond à la dimension de l'espace dans lequel on se place. On obtient ainsi :

eq 4.

$$\sigma(t) = \sqrt{2Ddt}$$

$\sigma(t)$ est l'écart-type de la variable position, aussi appelé le moment d'ordre 2. Il caractérise l'écartement de la distribution gaussienne qui évolue dans le temps. En effet, on a vu que :

eq 2.

$$f(x, t) = \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m}{\sigma(t)}\right)^2}$$

Lorsque $t \rightarrow +\infty$, on a également $\sigma(t) \rightarrow +\infty$. De plus, $f(0) = \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}}$.

Donc quand $\sigma(t) \rightarrow +\infty$, alors $f(0) \rightarrow 0$.

Ainsi, plus le temps passe, plus la courbe s'aplatit, donc la probabilité qu'une particule se trouve proche de 0 devient la même que cette particule se trouve loin de l'origine.

On passe de la réalité statistique à la réalité matérielle. Comme la probabilité est la même quelque soit x , on admet que les particules sont également réparties dans tout l'espace, de dimension 1 dans notre exemple, et on généralise ensuite en dimension 3.

Pour plus d'informations sur la loi normale et le sens de la courbe gaussienne :

Voir Annexe 6.3 p.26



Nous avons ici donné l'expression de l'écart-type $\sigma(t) = \sqrt{2Dt}$. Mais il convient de s'intéresser à ce que représente exactement ce D, que nous avons appelé coefficient de diffusion.

3.3.2. Détermination du coefficient de diffusion D par le Principe Fondamental de la Dynamique

Une approche différente, énergétique cette fois, permet de calculer le moment d'ordre 2 d'une autre façon.

Le principe est le suivant : en calculant $\sigma(t)^2$ on obtient une équation de la forme : $\sigma(t)^2 = 2ADt$, avec A dépendant de plusieurs paramètres. Il suffit ensuite d'identifier les deux expressions pour obtenir celle de D.

La démonstration de l'expression de D, étant assez longue, est présentée en

Annexe 6.4 p.27

Après de nombreux calculs, on aboutit à :

$$\langle ||\vec{r}(t)||^2 \rangle \sim \frac{2d RT}{6\pi\eta a N_A} t = 2d D t$$

Or par définition : $\sigma(t)^2 = \langle ||\vec{r}||^2 \rangle$.

En identifiant avec **eq.3**, on obtient donc :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}$$

D dépend donc de la constante d'Avogadro R, de la température T de la viscosité du fluide η du rayon de la particule a et du nombre d'Avogadro N_A .

Nous avons trouvé dans cette partie l'expression littérale de D. Voyons maintenant dans la pratique si cette théorie se confirme, grâce aux expériences.

3.3.3. Approche expérimentale.

Nous avons recherché des expériences permettant de modéliser la diffusion particulaire.

De nombreuses vidéos disponibles sur Internet nous ont permis d'avoir une idée de ce que nous pouvions obtenir.



Par la suite nous avons fait une liste exhaustive de toutes les expériences possibles à réaliser et qui nous permettraient d'observer la diffusion.

Nous avons finalement choisi de ne garder que 2 expériences :

- La fumée de cigarette,
- L'encre sur le buvard.

Fumée de cigarette :

Nous avons tout d'abord recherché une pièce close. Puis, on a placé de la fumée de cigarette dans un verre, que l'on a retiré par la suite. Nous avons alors filmer la diffusion de la fumée dans la salle.

Nous avons eut quelques difficultés à observer l'effet de la diffusion particulaire notamment car la fumée était transparente (problème de visibilité) et lourde (elle restait parfois au sol). De plus la fumée était très facilement soumise aux mouvements de convection de l'air, qui subsistaient malgré l'absence de courants d'air. Ce qui masquait alors la diffusion.

Finalement nous avons réussi à montrer les mouvements de diffusion particulaire à travers une vidéo plutôt satisfaisante (cf. vidéo).

L'encre sur le buvard :

Nous avons fait tomber une goutte d'encre sur un buvard. Celle si se propageait sur le support mettant alors en évidence la diffusion de l'encre à travers le support.

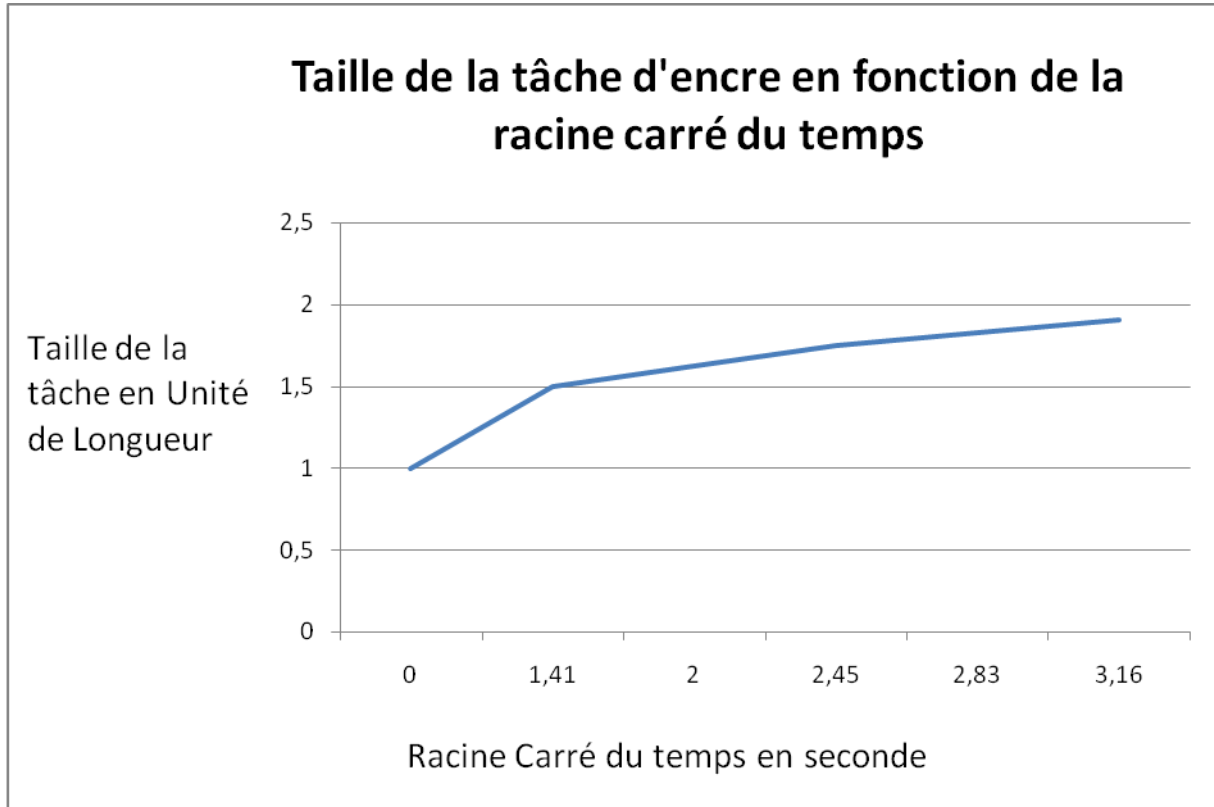
Nous avons réalisé une vidéo et un graphique (taille de la tâche en fonction du temps) à l'aide de photos pour l'effet de la diffusion particulaire en fonction du temps.

On a obtenu le tableau suivant :

TAILLE DE LA TÂCHE D'ENCRE (unité de longueur)	RACINE CARRÉ DU TEMPS (seconde)
1,0	0
1,50	1,41
1,63	2,0
1,75	2,25
1,83	2,83
1,91	3,16



On a alors tracé un graphique.



Cependant, on peut remarquer que l'on n'observe pas de droite passant par l'origine du repère. Ceci est du au support : en effet le buvard freine la diffusion jusqu'à la stopper totalement après 10 secondes de propagation.



4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons réalisé un projet de physique sur le mouvement brownien et la diffusion particulaire.

Pour commencer nous avons redéfini le sujet afin de savoir ce que l'on attendait de nous et ainsi mieux orienter nos recherches. Dès le début nous nous sommes repartis en pôles dans le but de pouvoir accomplir le projet dans le temps imparti. C'est ainsi que Quentin Scornet et Johana Vauchel ont dû s'occuper de la partie mathématiques du projet. Tandis que Valentin Douguet et Matthieu Leguille ont regardé l'aspect historique. Alors qu'Alexandre Aimond et Sophie Gérard ont recherché des expériences à réaliser. Des tâches ont été distribuées dans chaque pôle. Et bien entendu pour le bon avancement du projet, chacun devait s'acquitter de son travail en temps et en heure.

La partie historique n'a pas posé trop de problème puisqu'il s'agissait majoritairement de faire des recherches sur internet.

Pour la partie mathématiques, il a fallu comprendre les travaux de base d'Einstein et de Brown. Puis manipuler les équations afin d'obtenir un modèle mathématiques satisfaisant modélisant le mouvement brownien et la diffusion particulaire. Ce qui a nécessité beaucoup de travail personnel et d'ingéniosité.

Les expériences ont quant à elles posé plus de problèmes. Il a en effet été très difficile de modéliser le mouvement brownien. Suivant un vote collectif, des expériences ont été choisies puis réalisées. Mais le mouvement brownien n'a jamais pu être observé directement.

Les dernières séances ont surtout servi à la réalisation du dossier et de la présentation orale. Tout le monde a essayé de donner des idées novatrices pour la soutenance.

Pour finir nous avons donc réussi à terminer le projet dans le temps.

L'EC de P6.3 correspond au premier projet de groupe à connotation scientifique que nous avons eut à réaliser dans notre cursus scolaire à l'INSA. Nous avons donc tous beaucoup appris pendant cette matière. Non seulement sur le plan Humain car il a fallu travailler en équipe. Mais également sur le plan scientifique car nous avons côtoyé les travaux de grands scientifiques, et essayé d'expliquer un phénomène physique. Notons cependant que nous devons analyser un fait banal mais invisible à l'œil nu, ce qui peut engendre une difficulté supplémentaire pour l'oral.

Chaque membre du groupe gardera en mémoire à coup sûr cette expérience très enrichissante et intéressante. Ce qui, d'ailleurs, nous servira grandement pour la suite de notre scolarité en école d'ingénieur et dans notre vie professionnelle car nous aurons tous à travailler à nouveau sur des projets en équipe.

Bien entendu ce projet pourra être repris l'année prochaine par une nouvelle équipe afin de mener encore plus loin la réflexion. De nombreuses évolutions sont donc possibles. Par exemple une expérience permettant de visualiser le mouvement brownien directement serait la bienvenue. Et pourquoi ne pas pousser le projet au delà de la diffusion particulaire?



5. BIBLIOGRAPHIE

Livres :

- [1] Jean Perrin, "Mouvement brownien et réalité moléculaire", *Annales de Chimie et de Physique* **19** (8^e série), 1909.
- [2] "Encyclopédie Universalis".
- [3] "Encyclopédie Larousse", 2005.
- [4] « Techniques de l'ingénieur », 2006.

Liens internet :

- [4] <http://www.tipetop.fr/sujets/chimie/mouvement-brownien.htm> (valide à la date du 10/03/2010).
- [5] <http://www.sciences.ch/htmlfr/mecanique/mecanstatistique01.php> (valide à la date du 10/03/2010).
- [6] <http://fr.wikipedia.org> (valide à la date du 10/03/2010).
- [7] http://www.google.fr/imgres?imgurl=http://www.irem.univ-mrs.fr/IMG/gif/lystat22.gif&imgrefurl=http://www.irem.univ-mrs.fr/spip.php%3Farticle234&usq=_pVF_y3d6IIUr7qq8PES-gvxa7Zo=&h=400&w=360&sz=58&hl=fr&start=95&um=1&itbs=1&tbnid=c-jtPzKVax7GXM:&tbnh=124&tbnw=112&prev=/images%3Fq%3Dmouvement%2Bbrownien%26start%3D90%26um%3D1%26hl%3Dfr%26client%3Dfirefox-a%26sa%3DN%26rls%3Dorg.mozilla:fr:official%26ndsp%3D18%26tbs%3Disch:1 (valide à la date du 24/05/2010).
- [8] <http://chaos.nus.edu.sg/simulations/Classical%20Physics/BrownianMotion/brownian.html> (valide à la date du 24/05/2010).
- [9] irh.unice.fr/spip.php?article233 (valide à la date du 24/05/2010).
- [10] www.maths.univ-evry.fr (valide à la date du 24/05/2010).
- [11] www.univ-rouen.fr (valide à la date du 24/05/2010).
- [12] <http://lsvr12.kanti-frauenfeld.ch/KOJ/Java/Diffusion.html> (valide à la date du 15/05/2010).
- [13] <http://www.bourbaphy.fr/duplantier2.pdf> (valide à la date du 10/05/2010).
- [14] <http://perso.univ-rennes1.fr/helene.querin/enseignement/M2/Brownien2.pdf> (valide à la date du 20/05/2010).



6. ANNEXES

6.1. Les applications du mouvement brownien.

Le mouvement brownien en économie

Cinq ans avant la publication d'Einstein sur le mouvement brownien, Louis Bachelier avait développé une approche des fluctuations des cours de bourse en termes similaires. On peut en effet penser à une approche de marche aléatoire à chaque fois qu'une grandeur est soumise à l'action d'une multitude d'acteurs indépendants. Cette thèse, oubliée pendant des décennies, et ressortie par Andreï Kolmogorov dans les années 1930, a été actualisée et modernisée dans les années 1970 par des économistes motivés par le développement des marchés financiers. Du reste, cette activité a fourni des emplois dans des officines financières à nombre de physiciens théoriciens dans les quinze dernières années !

Dans ce qui suit nous nous contenterons de montrer comment l'étude du mouvement brownien a été historiquement utilisée en finances. Le pionnier incontestable des mathématiques financières modernes est Louis Bachelier qui soutient en 1900 sa thèse 2 avec Poincaré dans le jury. Ce qui est remarquable est que Bachelier va s'attaquer à ce qui sera la théorie du mouvement brownien développée cinq ans plus tard par Einstein. Pour une fois, paradoxalement, c'est la physique qui aurait pu s'inspirer des théories financières ! De fait, malgré son prestigieux patronage, les travaux de Bachelier sont restés méconnus. Justice lui sera rendue trente ans plus tard par le mathématicien soviétique Kolmogorov et surtout par la mise sur le marché en 1973 du modèle de Black et Scholes (prix Nobel d'économie en 1997). Ce modèle, fondamentalement inspiré de l'approche de Bachelier, va connaître un développement foudroyant à partir des années quatre-vingts. Son objectif était attirant (optimiser la politique d'investissement) et son utilisation très simple. Aussi, pratiquement tous les agents financiers vont l'utiliser avec enthousiasme dans le monde. Et ce jusqu'au krach boursier de 1998, précédé par la faillite retentissante en 1997 du fonds LTCM (Long Term Capital Management). Une ressemblance troublante

Que peuvent avoir en commun le mouvement brownien et les cours de la Bourse ? On sait que le mouvement de la particule brownienne est causé par les chocs désordonnés des molécules d'eau. On peut, sans entrer dans le détail de ces chocs (remplacés par une température) rendre compte du mouvement de la particule, d'un point de vue statistique. De la même façon, la valeur actuelle d'une action est la somme de ses fluctuations passées, causées par les nombreux ordres de vente et d'achat. Le parallélisme est tentant. Illustrons-le par les figures suivantes. La première (fig. 1) indique les variations dans le temps de l'indice du CAC 40 en Bourse, la seconde (fig. 2) une marche aléatoire, modèle idéalisé du mouvement brownien.



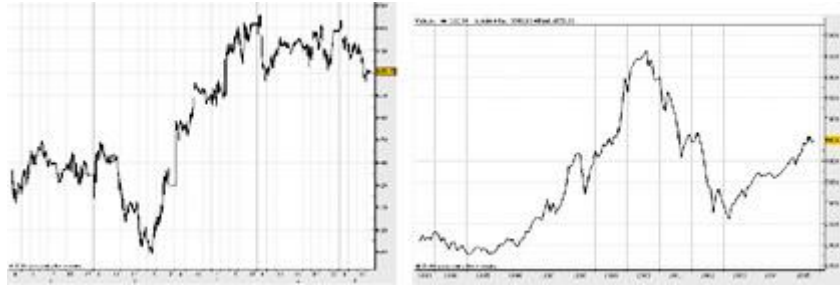


Figure 7 : Figure 1 – Variations de l'indice CAC 40 : à gauche par minute, à droite par mois, de 1992 à 2005.

Deux observations s'imposent : à l'œil nu, les courbes ont globalement même allure ; elles offrent toutes les deux la propriété d'autosimilarité, c'est-à-dire qu'elles conservent cette allure quelle que soit l'échelle de l'abscisse. Notons que sur un problème aussi simple en apparence, il y a des résultats non triviaux et contraires à l'intuition. Par exemple le gain S_n n'oscille pas en permanence autour de 0 ; au contraire il reste longtemps dans une zone gagnante (ou perdante, bien sûr !).

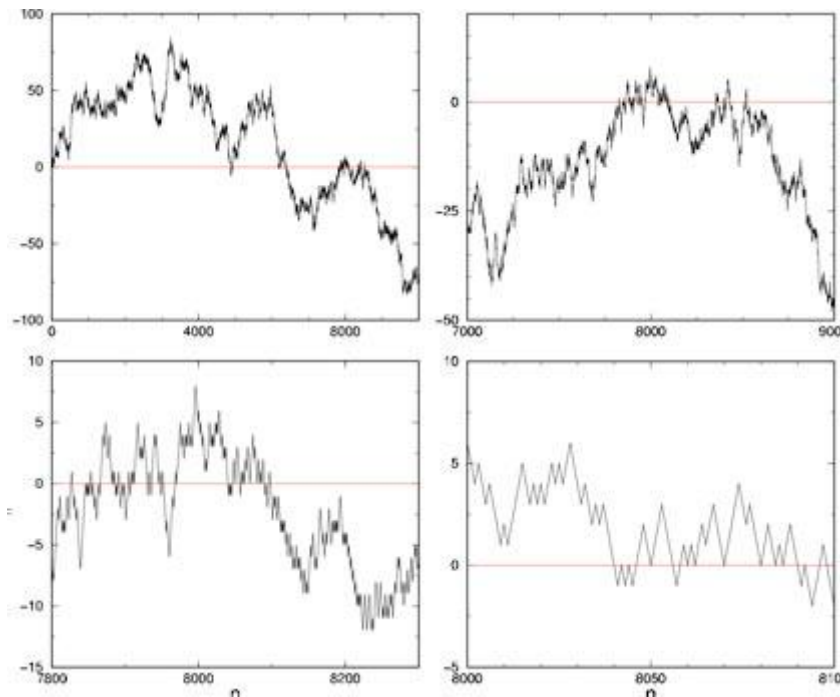


Figure 8 : Autres variations du CAC 40

Le mouvement brownien en chimie

Malgré l'augmentation incessante de la puissance de calcul des ordinateurs, simuler la dynamique d'espèces en solution par résolution des équations du mouvement représente encore un coût prohibitif – et souvent superflu. Dans la mesure où les trajectoires individuelles des molécules et des ions représentent une information trop détaillée par rapport au calcul des grandeurs macroscopiques d'intérêt chimique, des méthodes de type marche au hasard ont été développées depuis les années 1960. Thierry Olynyk explicite l'état de l'art pour le calcul de certaines propriétés d'ions en solution.



Depuis le développement des ordinateurs, dès les années 1950, les physicochimistes ont tenté de simuler le comportement de la matière à l'état liquide au moyen de calculs où l'on cherche à déduire les propriétés macroscopiques de la dynamique des constituants microscopiques. Pour réaliser ces simulations, il est nécessaire de bien connaître la nature des interactions entre particules.

Dans un premier temps, ces simulations peuvent donc servir à tester des modèles d'interactions entre particules : on confronte les résultats obtenus par simulations à ceux obtenus expérimentalement. Une fois les interactions entre particules convenablement décrites, les simulations peuvent avoir un caractère prédictif.

Simulation de dynamique brownienne

Le solvant est traité comme un fond continu caractérisé par une permittivité et une viscosité. Les ions polyatomiques y sont considérés comme des sphères chargées.

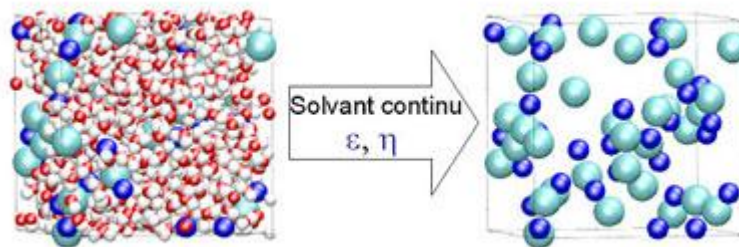


Figure 9 : Simulation de dynamique brownienne

En dynamique brownienne, le solvant est considéré comme un fond continu.

Ensuite, le calcul des trajectoires par intégration numérique des équations $f_i = m_i \cdot a_i$ est remplacé par une approche statistique. Chaque ion suit une marche aléatoire tenant compte des interactions avec les autres ions. À chaque pas de temps, un critère énergétique global permet d'accepter ou de refuser les nouvelles positions envisagées, avec une probabilité p dont le mode de calcul est précisé plus loin. À partir des positions à l'instant t , les nouvelles positions des ions sont calculées à partir d'une équation stochastique du mouvement :

$$r(t + dt) = r(t) + R + dr^l$$

r est le vecteur-position de l'ensemble des ions, si N est le nombre total d'ions considérés, il a $3N$ composantes. R est un vecteur-déplacement aléatoire de $3N$ composantes correspondant au mouvement brownien des ions. Il est de distribution gaussienne, sa moyenne dans le temps vaut $\langle R \rangle = 0$. Sa moyenne quadratique $\langle R \cdot R^T \rangle$ est proportionnelle à l'intervalle de temps dt et dépend des interactions hydrodynamiques entre les ions et le solvant. dr^l est un vecteur-déplacement calculé grâce aux interactions des ions entre eux et des ions avec le solvant.



6.2. Démonstration mathématique de la loi Binomiale.

On s'intéresse ici à établir la loi permettant de trouver la probabilité qu'une particule se trouve en un endroit. Partons d'un cas simple : plaçons-nous dans un ensemble à une dimension. On tentera par la suite de généraliser à l'espace tout entier.

Soit une urne opaque contenant 3 boules noires et 5 boules rouges. On effectue d'abord un seul tirage. Soit N_i : au $i^{\text{ème}}$ tirage la boule tirée est noire et R_i : au $i^{\text{ème}}$ tirage la boule tirée est rouge. Il s'agit d'un tirage à deux issues possibles, avec $p = P(N_1) = \frac{3}{8}$ et $q = P(R_1) = \frac{5}{8}$. Ce tirage suit une loi de Bernouilli $N \sim \mathcal{B}\left(\frac{3}{8}\right)$.

On remet la boule dans l'urne et on répète cette expérience. Les deux tirages sont indépendants donc $P_{N_1}(N_2) = P(N_2)$. Et $(N_1 \cap N_2) = P_{N_1}(N_2) * P(N_1)$.

Soit $P(N_1 \cap N_2) = P(N_2) * P(N_1)$.

Puis on s'intéresse au nombre de boules noires tirées en effectuant n tirages. Soit X la variable aléatoire représentant le nombre de boules noires tirées.

Par récurrence, on en déduit $P(N_1 \cap N_2 \cap \dots \cap N_k) = P(N_1) * P(N_2) * \dots * P(N_k) = p^k$.

Ainsi, $P(R_{k+1} \cap R_{k+2} \cap \dots \cap R_n) = \underbrace{P(R_{k+1}) * P(R_{k+2}) * \dots * P(R_n)}_{n-k \text{ termes}} = q^{n-k}$.

D'où $P(X = k) = p^k * q^{n-k}$. Or, on ne s'intéresse pas à l'ordre d'apparition de ces k boules.

Donc il faut prendre en compte le nombre d'arrangements possibles. On peut avoir $N_1 N_2 \dots N_k R_{k+1} R_{k+2} \dots R_n$ comme on peut avoir $N_1 R_2 \dots N_k R_{k+1} N_{k+2} \dots R_n$ par exemple.

On introduit donc le coefficient binomial $\binom{n}{k}$ et on en déduit ainsi que la probabilité d'obtenir k boules noires en faisant n tirages est : $P(X = k) = \binom{n}{k} p^k * q^{n-k}$.

On peut ainsi faire le rapprochement avec la marche aléatoire d'une particule dans un espace à une dimension (par exemple sur un axe) en considérant que la probabilité qu'elle se situe en k après n déplacements, en partant de $k = 0$ est :

eq 1.
$$P(X = k) = \binom{n}{k} p^k * q^{n-k}$$

p étant la probabilité qu'elle avance et q étant la probabilité qu'elle recule.

La position de la particule sur un axe est une variable aléatoire qui suit donc une loi Binomiale de paramètre n et p . On établit les mêmes résultats pour le positionnement dans un espace à 3 dimensions.



6.3. La fonction de densité.

On a vu qu'en approximant la loi Binomiale par une loi normale, on aboutit au résultat suivant, f étant la densité de probabilité :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m}{\sigma}\right)^2}$$

eq 2.

Avec $m = E(x) = n * p$ et $\sigma^2 = n * p * q$.

En intégrant sur tout l'intervalle des x , en une dimension, on obtient :

$$F_X = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m}{\sigma}\right)^2} dx$$

On pose ensuite $u = \frac{x-m}{\sigma} \Rightarrow dx = \sigma * du$ soit

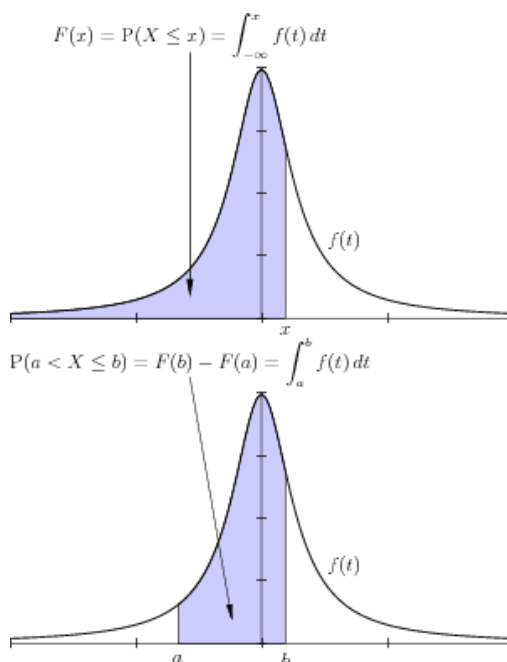
$$F_X = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}u^2} du = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} * \frac{\sqrt{2\pi}}{2} = 1$$

(car f est paire.)

F est donc bien une densité et F_X est la fonction de répartition telle que

$$F_X(x) = P(X \leq x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx$$

Par exemple, $(x_1 \leq X \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$, qui vaut l'aire sous la courbe de la fonction f :



Dans notre exemple de l'homme ivre, on voit ainsi que la probabilité d'être proche du point de départ est la plus grande.



6.4. Calcul du coefficient de diffusion.

On applique le principe fondamental de la dynamique de Newton. On considère une particule de masse m , animée à l'instant t d'une vitesse $\vec{v}(t)$. Cette particule est soumise à 2 forces :

- $\vec{f} = -k\vec{v}$, force de frottement fluide avec $k > 0$
- $\vec{\eta}(t)$, force qui synthétise la résultante des chocs aléatoires des molécules de fluide environnantes, appelée aussi bruit blanc gaussien.

Cela nous conduit à l'équation stochastique de Langevin :

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -k\vec{v}(t) + \vec{\eta}(t)$$

Prenons le produit scalaire de cette équation avec le vecteur position $\vec{r}(t)$ (en omettant la dépendance en temps pour simplifier les notations) :

$$m \vec{r} \cdot \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -k \vec{r} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{r} \cdot \vec{\eta}$$

Remarquons alors d'une part que :

$$\begin{aligned} \frac{d|\vec{r}|^2}{dt} &= \frac{d(\vec{r} \cdot \vec{r})}{dt} = 2 \vec{r} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \\ \implies \vec{r} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} &= \frac{1}{2} \frac{d|\vec{r}|^2}{dt} \end{aligned}$$

et d'autre part que :

$$\begin{aligned} \frac{d^2|\vec{r}|^2}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \left[\frac{d|\vec{r}|^2}{dt} \right] = \frac{d}{dt} \left[2 \vec{r} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \right] = 2 \|\vec{v}\|^2 + 2 \vec{r} \cdot \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \\ \implies \vec{r} \cdot \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} &= \frac{1}{2} \frac{d^2|\vec{r}|^2}{dt^2} - \|\vec{v}\|^2 \end{aligned}$$

En substituant ces expressions dans le produit scalaire obtenu à partir de l'équation de Langevin, on obtient une nouvelle forme de l'équation différentielle :



$$m \frac{d^2 \|\vec{r}\|^2}{dt^2} = -k \frac{d\|\vec{r}\|^2}{dt} + 2m \|\vec{v}\|^2 + 2\vec{r} \cdot \vec{\eta}$$

Moyenne sur le bruit blanc gaussien

On prend alors la *moyenne* de l'équation précédente sur toutes les réalisations possibles du bruit blanc gaussien. Il vient :

$$m \left\langle \frac{d^2 \|\vec{r}\|^2}{dt^2} \right\rangle = -k \left\langle \frac{d\|\vec{r}\|^2}{dt} \right\rangle + 2m \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle + 2 \langle \vec{r} \cdot \vec{\eta} \rangle$$

On fait l'hypothèse avec Langevin que la valeur moyenne du terme de bruit est nulle :

$$\langle \vec{r} \cdot \vec{\eta} \rangle = 0$$

Par ailleurs, le processus de moyenne sur le bruit commute avec la dérivation temporelle :

$$\left\langle \frac{d\|\vec{r}\|^2}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle \|\vec{r}\|^2 \rangle \quad \text{et} \quad \left\langle \frac{d^2 \|\vec{r}\|^2}{dt^2} \right\rangle = \frac{d^2}{dt^2} \langle \|\vec{r}\|^2 \rangle$$

ce qui conduit à l'équation différentielle pour les moyennes :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \|\vec{r}\|^2 \rangle = -k \frac{d}{dt} \langle \|\vec{r}\|^2 \rangle + 2m \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle$$

On pose alors :

$$u(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \|\vec{r}(t)\|^2 \rangle$$

de telle sorte que l'équation différentielle se réécrit sous la forme simple :

$$m \frac{du(t)}{dt} = -k u(t) + m \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle$$

Équipartition de l'énergie

On obtient une estimation du dernier terme de vitesse quadratique moyenne en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie de la physique statistique classique. Pour le mouvement d'une particule dans un espace à d dimensions, on obtient :

$$\frac{1}{2} m \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle = \frac{d}{2} k_B T$$

où k_B est la constante de Boltzmann, et T la température absolue en kelvins. L'énergie thermique moyenne $k_B T$ par particule peut se réécrire :



$$k_B T = \frac{RT}{\mathcal{N}_A}$$

où R est la constante des gaz parfaits, et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro. L'équation différentielle se met donc finalement sous la forme :

$$m \frac{du(t)}{dt} + k u(t) = \frac{d RT}{\mathcal{N}_A}$$

Cette équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants avec second membre admet la solution exacte :

$$u(t) = \frac{d RT}{k \mathcal{N}_A} + \lambda e^{-t/\tau}$$

où λ est une constante, et τ le temps caractéristique de relaxation, qui vaut :

$$\tau = \frac{m}{k} = \frac{m}{6\pi\eta a} \simeq 10^{-8} \text{ secondes}$$

dans les conditions d'observations expérimentales usuelles du mouvement brownien.

Coefficient de diffusion d'Einstein

Dans les conditions expérimentales usuelles, on est toujours dans le régime où : $t \gg \tau$, et on observe alors :

$$u(t) \sim \frac{d RT}{k \mathcal{N}_A} = \frac{d RT}{6\pi\eta a \mathcal{N}_A}$$

Compte-tenu de la définition de $u(t)$, on a :

$$u(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \|\vec{r}(t)\|^2 \rangle \sim \frac{d RT}{6\pi\eta a \mathcal{N}_A}$$

ce qui donne par intégration par rapport au temps t la loi de la diffusion classique :

$$\langle \|\vec{r}(t)\|^2 \rangle \sim \frac{2d RT}{6\pi\eta a \mathcal{N}_A} t = 2d D t$$

où le coefficient de diffusion D s'écrit explicitement :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a \mathcal{N}_A}$$

On retrouve bien le résultat d'Einstein (1905).

