Manipulation sur le mouvement brownien

Application à la mesure de la constante de Boltzmann k

par Mohamed DELLAGI
Rue Zoubeir Ibn El Aouam - Menzah VI - Ariana
Tunis

On se propose d'exploiter les résultats théoriques, rappelés dans un précédent travail, pour obtenir une estimation de k [1].

1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

On observe à travers un microscope (grossissement de l'ordre de six cents à sept cents fois) une particule, confondue avec son centre de gravité P, de forme sphérique, de rayon R, de masse M et baignant dans l'eau à la température T°K.

Soit p la projection de P sur un axe Ox d'origine O, du plan de mise au point, horizontal.

P est soumis au bombardement incessant des molécules d'eau, ou d'agrégats de molécules, en constante agitation thermique. Il en résulte que P (ou p) est toujours en mouvement et que ce mouvement est désordonné. Par exemple, il ne peut être question d'étudier la trajectoire de P. Par contre, l'étude du mouvement de p, dont on connaît au moins la trajectoire, est plus aisée.

On utilise un oculaire, portant un fil mobile, lié à un tambour gradué. Le fil est amené à être perpendiculaire à Ox : il se déplace alors parallèlement à cet axe. Si à l'instant t, P est sur le fil, l'abscisse p(t) de p se lit sur le tambour, on choisit comme grandeur caractéristique du mouvement de p l'incrément x(a), consécutif à l'intervalle de durée a s :

$$x(a) = p(t + a) - p(t)$$

x(a) est une variable aléatoire (v. a.). La manipulation consiste à mesurer un nombre assez grand de réalisations (plusieurs centaines), d'extraire une estimation de $\overline{x^2(a)}$, et d'appliquer la formule :

$$k = \frac{3 \pi \overline{x^2(a)} \eta(T) R(T)}{aT} \tag{1}$$

où $\eta(T)$ est le coefficient de viscosité de l'eau à T°.

On considère un ensemble de particules identiques P, Q, R... dont les projection p, q, r... sur Ox partent du même point O, à l'origine des temps. Au bout de a s, elles occupent les positions p(a), q(a), r(a)..., réalisations d'une même v.a., désignée par y(a). Les deux v.a. x(a) et y(a) sont identiques ; elles ont la même densité de probabilité, g(a, x).

Remarques

1 - La vitesse w(t), acquise à l'instant t, par p est la somme de deux nombres, l'un, certain, qui s'évanouit au bout d'un temps suffisamment long et que nous négligeons, l'autre, désigné par v(t), aléatoire, stationnaire, et ergodique, indépendant des conditions initiales, de moyenne nulle, et de variance :

$$\overline{v^2} = \frac{kT}{M}$$

2 - L'action du fluide sur p possède une composante fluctuante Mu(t) où u(t) est une fonction al. st. et erg. de moyenne nulle, et de variance $\overline{u^2}$ (intéressante à connaître parce qu'elle donne des renseignements sur la structure de l'eau liquide) et une composante dépendant de v. Cette dernière est la force de viscosité, $-M\beta v$, de mêmes propriétés statistiques que v. Le coefficient β a les dimensions d'une fréquence, et s'obtient par application de la loi de Stokes :

$$-M.\beta.v \equiv -6 \pi \eta(T) R(T).v$$

La formule fondamentale de la dynamique, appliquée au mouvement du point p est l'équation de Langevin :

$$v' + \beta v = u(t)$$

Elle permet d'introduire le coefficient de diffusion D de p dans l'eau, à T°K, dont elle donne deux expressions :

$$\begin{cases} D = \dfrac{\overline{x^2\,(a)}}{2\,a} \\ D = \dfrac{kT}{6\,\pi\,\eta(T)\,R(T)} \end{cases} \tag{2}$$

3 - Les formules (2) ne sont valables qu'à condition que a ne soit pas trop petit (nettement >> à $1/\beta$ de l'ordre 10^{-6} s). On est averti de la nécessité d'une telle précaution, à l'examen de la formule donnant l'énergie cinétique moyenne, entre les instants t et t + a :

$$\frac{M}{2} \cdot \frac{\overline{x^2(a)}}{a^2} = \frac{MD}{a}$$

qui serait aussi grande que l'on veut, si a n'était pas inférieurement borné.

En choisissant a très grand par rapport à $1/\beta$, on est sûr que, pendant cette durée, p a subi un grand nombre de chocs. Il en résulte que, quelque soit la loi du déplacement entre deux chocs consécutifs, $\underline{g(ax)}$ est une gaussienne de moyenne $\overline{x(a)}$ nulle, et de variance $\overline{x^2(a)}$, caractéristique du phénomène. Enfin, l'abscisse p(t) de p à l'instant t, et son incrément x(a), sont des v.a. statistiquement indépendantes ; elles sont donc non corrélées : $\overline{p(t)\,.\,x(a)} = 0$. On peut, inversement, partir de la propriété d'indépendance, pour retrouver les formules (2).

De façon symétrique, la durée a doit être choisie assez petite pour que p diffuse, en restant dans les limites de la préparation brownienne. Exemple : si L = 1 m. m, est la dimension de cette dernière suivant Ox, on doit avoir $a \ll L^2 / 2D \approx 10^6$ s car $D \approx 10^{-12}\ m^2/s$.

En résumé, en égalant les deux expressions de D données dans (2), on trouve la formule (1) à appliquer.

2. MESURES

Les résultats de huit cent deux mesures sont donnés dans le tableau en annexe avec :

$$\begin{cases} a = 2 \text{ s} \\ T = 300 \text{ K} \\ R(T) = 0{,}55\ \mu\text{m} \\ \eta(T) = 0{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ S.I.} \end{cases}$$

On a désigné par x_m les déplacements mesurés, exprimés en µm ; le tableau donne les effectifs de $x_m(a)$ par classes de largeurs de 1 µm.

3. EXPLOITATION DU TABLEAU

On trouve comme il convient, $\overline{x_m(a)} = 0$, et $\overline{x_m^2(a)} = 1{,}8 \cdot 10^{-12} \cdot m^2$. La formule (1) donne l'estimation k_m de k, découlant des mesures :

$$k_m = 1{,}41 \cdot 10^{-23} \text{ S.I.}$$

Correction de l'erreur systématique

Chaque mesure $x_m(a)$ est la somme de deux v.a. indépendantes x(a) et Δ (gaussienne de moyenne nulle) :

$$x_m(a) = x(a) + \Delta$$

où Δ est l'incertitude, indépendante de x(a), sur la mesure $x_m(a)$ de la longueur x(a). Comme $\overline{x(a) \cdot \Delta} = 0$, on a :

$$\overline{x_m^2(a)} = \overline{x^2(a)} + \overline{\Delta^2}$$

et $\overline{x_m^2(a)}$ est systématiquement supérieur à $\overline{x^2(a)}$, d'une erreur égale à $\overline{\Delta^2}$.

Les tables de constantes donnent $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ S.I.
D'où $\overline{x^2(a)} = 1{,}7\ 10^{-12}\ m^2$; cette série de mesures est donc caractérisée par $\overline{\Delta^2} = 0{,}05 \cdot 10^{-12} \cdot m^2$.

On peut éliminer Δ en organisant le déroulement des opérations de façon à noter p(t), p(t + a), p(t + 2a)... p(t + na) aux instants t, t + a, t + 2a, ...t + na, où n est un entier positif de l'ordre de plusieurs centaines. Du tableau obtenu, on extrait $\overline{x^2(a)}$ et $\overline{x^2(sa)}$ où s est un entier inférieur à n (à choisir de façon à optimiser le résultat cherché).

Des relations :

$$\begin{cases} \overline{x_m^2(a)} = \overline{x^2(a)} + \overline{\Delta^2} \\ \overline{x_m^2(sa)} = s \,.\, \overline{x^2(a)} + \overline{\Delta^2} \end{cases}$$

on tire la valeur corrigée :

$$\overline{x^2(a)} = \frac{\overline{x_m^2(sa)} - \overline{x_m^2(a)}}{s-1}$$

que l'on doit utiliser, quand on veut appliquer la formule (1).

L'erreur d'échantillonnage permet d'estimer les marges d'erreur sur $\overline{x^2(a)}$.

Remarques :

1 - On vérifie sur le tableau de mesures, une propriété de la distribution de Gauss :

$$\overline{\left| x_m(a) \right|} = \sqrt{(2/\pi) \,.\, \overline{x_m^2(a)}}$$

La moyenne $\overline{\left| x_m(a) \right|}$, de la valeur absolue de $x_m(a)$, vaut $1{,}1\ 10^{-6}$ m, dont le carré est très voisin de $(2/\pi)\ \overline{\left| x_m^2(a) \right|}$.

[La somme $x_m(a) = x(a) + \Delta$ de deux v.a. x(a) et Δ, gaussiennes, est une v.a. gaussienne].

2 - Si R_o et λ, sont le rayon de la particule à 273 K et son coefficient de dilatation linéaire, le rayon R(T) à TK vaut :

$$R(T) = R_o \left[1 + \lambda\ (T - 273) \right]$$

Une expression empirique de la viscosité, en fonction de T, s'écrit [2] (en centipoises : 10^{-3} S.I., pression : 1 bar) :

$$\eta(T) = -0{,}28 + 72 / (T - 238)$$

Le coefficient de diffusion ne dépend que de T et R_o, et pas de M. La formule (2) donn D(T, R_o). On notera que le produit D(T, R_o) . R(T) est indépendant de R_o et de λ.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. DELLAGI : *«Fonction de corrélation : application au mouvement brownien»* - B.U.P. n° 595, p. 1379.

[2] E. RUFENER : *«La mise en équation des résultats d'expériences»* - Dunod, Paris, 1951, p. 40.

Annexe
Tableau de mesures

x_m(a) entre		**Effectif**
– 0,5 µm	0,5 µm	222
0,5	1,5	174
– 0,5	– 1,5	190
1,5	2,5	94
– 1,5	– 2,5	64
2,5	3,5	16
– 2,5	– 3,5	30
3,5	4,5	9
– 3,5	– 4,5	4
4,5	5,5	0
– 4,5	– 5,5	2
$\lvert x_m(a) \rvert > 5{,}5$		0