

Einstein et la matière

MARIELLE VERGÈS
Médiateur scientifique
au département de physique
du Palais de la découverte

Pourquoi de minuscules grains en suspension dans un liquide s'agitent-ils sans cesse ? Ce phénomène appelé « mouvement brownien » fut élucidé par Albert Einstein en 1905 à l'aide d'une théorie s'appuyant sur l'existence des atomes et permettant de prédire leur taille. Confortée par les observations de Jean Perrin, cette théorie mit fin au débat sur la réalité des atomes imaginés par les Grecs il y a plus de 2 000 ans.

Le mouvement brownien, une affaire vite classée

Au XVIII^e siècle, les naturalistes John Needham (1713-1781) et Lazzaro Spallanzani (1729-1799) observent au microscope que de petits grains de substances organiques placés dans un fluide sont en perpétuel mouvement. Puisque tous les êtres vivants sont composés de matière organique, cette agitation est interprétée comme une manifestation de la vitalité des substances observées.

En 1828, un botaniste écossais, Robert Brown (1773-1858), qui cherche à élucider le mode d'action du pollen dans la fécondation des plantes, constate lui aussi de tels mouvements en observant des grains de pollen en suspension dans l'eau à l'aide de son microscope doté d'un des tous premiers objectifs achromatiques (fig. 1). Les grains d'environ 6 micromètres sont constamment en mouvement : ils zigzaguent et tournent parfois sur eux-mêmes. Brown effectue de nombreuses observations avec des grains de pollen provenant d'autres plantes vivantes et aussi de plantes mortes conservées depuis une centaine d'années. A chaque fois, il observe des mouvements similaires. Dès lors, il soupçonne que ce phénomène pourrait aussi être observé avec des substances inorganiques comme le verre par exemple. Et en effet, il

FIGURE 1
Robert Brown,
botaniste
britannique
(1773-1858)
 © Palais de la
 découverte.



constate que le mouvement incessant est visible avec toutes les substances à condition qu'elle soient broyées suffisamment finement. Ce phénomène qui relevait désormais de la physique fut baptisé par la suite « mouvement brownien ».

Rapidement, de nombreuses explications furent proposées. Certains voyaient dans cette agitation les effets de phénomènes d'attraction et de répulsion électriques entre les grains. Pour d'autres, les grains étaient bousculés par le fluide au sein duquel apparaissaient des courants, eux-mêmes engendrés par une cause extérieure. Parmi ces dernières, on évoquait les mouvements de l'observateur, les courants d'air ou l'éclairage du microscope qui, en échauffant le fluide, devait favoriser son évaporation et du même coup des mouvements internes associés, ou bien engendrer des différences de température entraînant des mouvements de convection.

Mais comment de tels mouvements pouvaient-ils justifier une agitation aussi désordonnée des grains ? Brown avait acquis la conviction que toutes ces hypothèses étaient étrangères au phénomène. Dans le but de prouver que les influences extérieures n'étaient pas en cause, il isola dans un bain d'huile de petites gouttes d'eau semencées de grains. Il constata alors que ces derniers s'agitaient sans cesse et même lorsqu'ils étaient seuls au sein d'une goutte.

Atome et chaleur, une nouvelle piste ?

Lorsque Brown réalise ses expériences, deux conceptions de la chaleur s'affrontent encore. D'une part, la conception corpusculaire qui décrit la chaleur comme un fluide (le calorique), composé de corpuscules très mobiles pouvant passer d'un corps à un autre. D'autre part, la conception mécaniste où la chaleur est due au mouvement des constituants de la matière. Cette dernière conception, proposée initialement par Daniel Bernoulli (1700-1782) en 1728, triomphe au milieu du XIX^e siècle. En effet, la théorie du calorique est définitivement écartée lorsque James Joule (1818-1889) et Robert von Mayer (1814-1878) montrent l'équivalence entre la chaleur et le travail mécanique. Cette équivalence, qui constitue le premier principe de la thermodynamique, fut néanmoins établie en dehors de toute considération sur la nature corpusculaire de la matière. Ainsi, la thermodynamique traitant de grandeurs macroscopiques telles que la pression et la température se révélait une science phénoménologique établie sur des principes que certains philosophes et physiciens dont Ernst Mach (1838-1916) et Wilhelm Ostwald (1853-1932) voulaient affranchir de toute hypothèse atomiste. Ces derniers, surnommés les « énergétistes », ont farouchement nié l'existence des molécules et des atomes. Pourtant, la conception mécaniste de la chaleur supposait l'existence d'une agitation thermique des constituants de la matière. En considérant que cette dernière était formée d'un très grand nombre de molécules (ou d'atomes) en mouvement obéissant aux lois de la mécanique de Newton, on a pu développer la théorie cinétique des gaz qui permettait de retrouver des résultats de la thermodynamique. La théorie cinétique interprétait la pression d'un gaz contenu dans une enceinte par les chocs et les rebonds des molécules du gaz contre la paroi de l'enceinte et liait la température à l'énergie cinétique moyenne des

molécules. Cette interprétation est toujours d'actualité. On pouvait alors facilement comprendre pourquoi la pression d'un gaz enfermé dans une enceinte s'élevait lorsqu'on le chauffait : l'augmentation de température faisait croître la vitesse des molécules qui frappaient la paroi de l'enceinte et rebondissaient dessus plus violemment.

C'est dans ce contexte du milieu du XIX^e propice aux réflexions sur les relations entre la chaleur et les mouvements microscopiques, que le mouvement brownien redevient un sujet d'étude. Comme Brown, Christian Wiener (1826-1893) n'attribue pas l'origine du mouvement brownien aux grains eux-mêmes ou à des influences extérieures. Il argumente en faveur d'une cause propre à l'état de l'eau dans lequel baigne les grains. Ainsi, il explique en 1863, que l'agitation des grains en suspension dans un liquide est provoquée par la vibration des atomes d'éther (une substance que l'on pensait nécessaire à la propagation de la lumière) qui, selon Wiener, entrait dans la composition de tous les corps. Son explication préfigurait celle que la théorie cinétique pouvait offrir : les molécules du liquide, en perpétuelle agitation, bombardent les grains qui sont ainsi bousculés de manière erratique, dans une direction puis une autre, au cours du temps. Étonnamment, aucun des scientifiques qui ont développé la théorie cinétique des gaz ne s'est intéressé au mouvement brownien.

Une piste difficile à suivre

L'hypothèse de l'agitation thermique est réfutée en 1879 par un botaniste allemand, Karl Nageli (1817-1891), qui étudie le mouvement de poussières dans l'air sous l'effet des collisions avec les molécules de ce dernier. Connaissant les masses et les vitesses moyennes des molécules dans les gaz, il calcule que les mouvements des poussières dus

aux collisions d'une seule ou d'une multitude de molécules seraient extrêmement faibles. De plus, les molécules qui bombardent les poussières de tous les côtés étant très nombreuses, les collisions sur une poussière devraient se compenser, laissant cette dernière immobile. En transposant ses résultats au mouvement brownien, il conclut que ce phénomène ne relève pas de l'agitation thermique mais que des forces intermoléculaires attractives et répulsives sont certainement à l'œuvre. Cette hypothèse lui avait servi à construire sa propre théorie de la diffusion des moisissures dans l'air...

Un autre argument jouait en défaveur de la piste proposée par la théorie cinétique. Si le mouvement brownien était bien le reflet de l'agitation des molécules du liquide, la théorie prédisait que l'énergie cinétique moyenne des grains serait identique à celle des molécules du liquide. Or, toujours d'après la théorie, l'énergie cinétique moyenne des molécules est proportionnelle à la température. Les physiciens cherchaient donc à observer une relation de proportionnalité entre la température et l'énergie cinétique des grains, elle-même proportionnelle au carré de la vitesse. Rivés derrière leur microscope, ils s'acharnaient à mesurer la vitesse des grains qui s'agitaient sous leurs yeux. Mais il est difficile de suivre à la trace un grain changeant aléatoirement de direction au milieu d'autres grains qui ont le même comportement. Les vitesses mesurées étaient très variées et chose curieuse, elles étaient très dispersées autour de la valeur prévue par la théorie cinétique.

De plus, si aucune cause extérieure n'était à l'origine du mouvement brownien, il devenait difficile d'expliquer sa persistance. En raison des inévitables frottements, l'énergie cinétique du grain se transforme petit à petit en énergie thermique, autrement dit en chaleur et le grain devrait finir par s'arrêter. Le mouvement du grain ne peut perdurer que si on lui fournit une

énergie égale à celle qui se dégrade en chaleur. Ainsi, pour expliquer la permanence du mouvement brownien sans faire appel à une cause extérieure, il faudrait admettre que c'est le liquide lui-même qui est capable d'alimenter le mouvement des grains en transformant une partie de sa propre énergie thermique. Or, d'après le second principe de la thermodynamique énoncé par Sadi Carnot (1796-1832), une telle transformation spontanée de la chaleur en travail est impossible au sein d'un fluide en équilibre thermique. En effet, personne ne verra jamais un bateau propulsé par l'eau qui l'entoure sans qu'aucune machine ne maintienne une différence de température dans le fluide aux extrémités du bateau.

Une piste sûre qui reste énigmatique

Pourtant, en 1888, Léon Gouy (1854-1926) montre expérimentalement que l'agitation des grains est indépendante des influences extérieures (trépidation, mode d'éclairage, champ magnétique...) tant que ces dernières ne modifient pas la température. Plus la température est élevée, plus le mouvement des grains est vif. L'agitation désordonnée des grains reste indépendante des courants de convection qui peuvent prendre naissance dans le fluide à cause de différences de température ou de pression. Ces courants, facilement reconnaissables, se superposent à l'agitation désordonnée sans l'affecter. Gouy fut le premier à suggérer que le mouvement brownien dans un fluide à l'équilibre thermique devait constituer une exception au second principe. Il voyait dans le mouvement brownien une confirmation expérimentale des travaux de Ludwig Boltzmann (1844-1906) qui avait montré en 1876 que l'impossibilité énoncée par le second principe de Carnot n'était pas absolue. A l'aide des lois de la statistique, Boltzmann avait déduit un autre énoncé du second principe qui montrait qu'à l'échelle macroscopique,

la transformation spontanée de la chaleur en travail n'est pas impossible mais hautement improbable. Ainsi il n'est pas impossible qu'un bateau avance uniquement grâce à l'agitation thermique des molécules de l'eau mais un tel événement est quasi impossible à observer. En effet, l'agitation des molécules est désordonnée et le nombre de molécules d'eau qui se cognent sur le bateau est si grand que ce dernier est bousculé de tous les côtés en même temps. Les chocs ont donc de grandes chances de se compenser, laissant le bateau immobile. En revanche, pour un bateau aussi petit qu'un grain de pollen, le nombre de chocs est beaucoup moins grand. Leur compensation est donc plus rare. Lorsque les chocs ne se compensent pas, le grain est poussé dans une direction particulière qu'il conserve par la suite tant que les chocs se compensent. Au bout d'un temps variable, les chocs peuvent à nouveau ne plus se compenser et le grain part le plus souvent dans une autre direction. Ainsi, l'agitation thermique des molécules du liquide peut se révéler momentanément suffisamment organisée pour propulser un grain de pollen microscopique. En revanche, la propulsion d'un bateau concerne un si grand nombre de molécules d'eau qu'il est quasiment impossible qu'elle puisse toutes se mouvoir à un instant donné dans la bonne direction. L'objection du second principe étant levée, il restait à savoir pourquoi les vitesses des grains ne suivaient pas les prédictions de la théorie cinétique. Albert Einstein allait élucider cette énigme.

Les savantes combinaisons d'Einstein

En 1905, Einstein travaille encore à l'Office fédéral des brevets de Berne en Suisse et il se consacre aux sujets qui l'intéressent : la physique moléculaire, la théorie du rayonnement et les théories de l'espace et du temps. Il est convaincu que les lois de la statistique appli-



© Palais de la découverte

FIGURE 2
Jacobus Van't Hoff, chimiste néerlandais (1852-1911). Prix Nobel de chimie en 1901.

quées aux systèmes moléculaires pourraient permettre d'en déduire leur comportement macroscopique. Cette approche n'était pas nouvelle mais le but d'Einstein était de relier l'existence des molécules à des phénomènes directement observables. Si ces derniers pouvaient être déduits uniquement du mouvement aléatoire des molécules, ils constitueraient des preuves macroscopiques de l'existence des molécules et des atomes. Ses travaux sur la thermodynamique, la théorie cinétique et la mécanique statistique lui font entrevoir l'existence d'une agitation incessante que manifesteraient des grains en suspension dans un liquide... alors qu'il ne connaissait pas les travaux de Brown !

Les grains d'Einstein

A l'époque, il n'existait pas de théorie quantitative des liquides s'appuyant sur l'hypothèse moléculaire aussi développée que la théorie cinétique des gaz. Une des rares théories qui prédisait des résultats validés par l'expérience traitait de la pression osmotique des solutions telle que de l'eau sucrée par exemple - une solution est constituée d'une substance appelée soluté (le sucre), dissoute dans un solvant (l'eau). La pression osmotique intervient

dans les phénomènes d'osmose que l'on peut observer lorsqu'une membrane semi-perméable sépare deux solutions de concentration différente (se reporter à l'encadré sur la pression osmotique). Le chimiste Jacobus Van't Hoff (1852-1911) avait montré en 1885, que la pression osmotique dans les solutions suffisamment diluées était proportionnelle à la concentration et à la température. Plus exactement, Van't Hoff avait montré que la pression osmotique suivait une loi identique à celle des gaz parfaits. Ainsi, une loi de la thermodynamique valable pour les gaz était aussi valable pour les solutions diluées. Il en avait conclu que les mécanismes à l'origine de la pression osmotique dans les solutions devaient être identiques à ceux de la pression des gaz. De la même façon que la pression d'un gaz dans une enceinte résulte des chocs et des rebonds de ses molécules contre la paroi, la pression osmotique des solutions diluées devait avoir pour cause l'impact des molécules de la substance dissoute (le soluté) contre la membrane semi-perméable. Cette théorie s'appliquait aux solutés de taille comparable aux molécules du solvant.

Einstein va élargir cette conception de la pression osmotique aux grains en suspension dans un liquide. En effet, puisque de tels grains sont eux-mêmes incapables de traverser une membrane, pourquoi ne se comporteraient-ils pas comme les molécules d'un soluté ? Ils pourraient être eux-aussi à l'origine d'une pression osmotique ! La thermodynamique indique qu'il n'en est rien. En revanche, d'après la théorie cinétique, des molécules de solutés et des grains en suspension diffèrent seulement par leur dimension. Einstein va montrer à l'aide de sa propre mécanique statistique que les grains sont en équilibre thermique avec les molécules du liquide et que l'on peut par conséquent déterminer leur pression et leur énergie. Il établit ainsi l'expression de la pression des grains et trouve qu'elle est identique à la pression osmotique d'un soluté. Après la démonstration par Van't Hoff qu'un soluté se comporte

La pression osmotique

Les phénomènes d'osmose apparaissent lorsque des solutions de différentes concentrations sont séparées par une membrane semi-perméable laissant passer de petites molécules comme l'eau mais pas les substances qui y sont dissoutes comme le sucre ou le sel. C'est le cas de la membrane d'une cellule vivante à travers laquelle l'eau se déplace beaucoup plus vite que le sel. Placée dans une solution plus concentrée en sel que le liquide qu'elle enferme, la cellule va perdre de l'eau et diminuer de volume. Placée dans de l'eau pure, la cellule se gorge d'eau et gonfle jusqu'à éclater. En effet, le sel « prisonnier » de la cellule comme des poissons dans un filet, diffuse difficilement vers l'extérieur dans l'eau pure. En revanche, les molécules d'eau peuvent diffuser à travers la membrane comme si elle n'existait pas. C'est donc l'eau de l'extérieur qui, en entrant dans la cellule, dilue l'eau salée qu'elle contient. Ce flux d'eau tend à égaliser les concentrations de sel de part et d'autre de la membrane (il est d'autant plus important que la différence de concentration est importante). L'égalisation des concentrations ne peut être atteinte pour une cellule placée

vers l'eau pure. Le flux d'eau vers l'intérieur ne s'arrête donc pas et la pression à l'intérieur de la cellule augmente jusqu'à ce que la membrane cède. En revanche, si la cellule est placée dans une solution salée de concentration inférieure à celle de la cellule, les concentrations peuvent s'équilibrer avant que la cellule n'éclate. L'excès de pression interne sur la pression externe tend vers une limite qui est atteinte à l'équilibre lorsque la membrane ne se déplace plus. Cette différence de pression à l'équilibre s'appelle la pression osmotique. Elle est proportionnelle à la concentration du soluté pour une température donnée et augmente avec la température (à la température ordinaire, la pression osmotique d'une solution de sucre à 6 % est égale à quatre fois la pression atmosphérique normale). Il est possible d'empêcher l'entrée de l'eau dans la cellule en exerçant sur la membrane une force de pression égale à celle de la pression osmotique. En régulant cette force externe, on peut ainsi contrôler la concentration de sel à l'intérieur de la cellule. C'est le principe de l'osmose inverse.

comme un gaz, Einstein montre que les grains en suspension se comportent comme les solutés et donc comme un gaz.

Des grains qui diffusent

Einstein analyse ensuite les mécanismes de diffusion des grains dans un liquide à l'aide de recettes originales.

Recette n° 1

Einstein établit un pont entre la pression osmotique des grains et leur diffusion au sein du liquide. A l'instar de l'encre qui se disperse dans l'eau, des grains placés dans l'eau doivent diffuser des régions de fortes concentrations

vers celles de faibles concentrations, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Au cours de ce processus, Einstein imagine que chaque grain est freiné par le fluide en même temps qu'il est poussé par une force due à la pression osmotique (liée à la concentration). Il va déterminer la résistance que le fluide oppose au mouvement des grains à partir de la formule de Stokes⁽¹⁾ qui permet de déterminer les frottements que subit une sphère en mouvement

(1) Sir George Stokes (1819-1903) a trouvé la loi qui régit le mouvement des solides sphériques au sein des fluides.

La constante d'Avogadro

dans un fluide. Ainsi l'originalité du travail d'Einstein fut de combiner deux théories qui avaient des domaines d'application complètement différents. La première est une théorie de la pression osmotique et de la diffusion régie par le mouvement aléatoire des molécules du fluide ; la seconde est une théorie de l'hydrodynamique valable uniquement à l'échelle macroscopique puisqu'elle décrit les fluides comme des milieux continus, sans se soucier des effets que ses constituants pourraient avoir sur des objets qui les traversent.

Cette première étape va lui permettre d'exprimer le coefficient de diffusion des grains. Ce coefficient correspond à la masse totale des grains qui passent chaque seconde à travers une surface unitaire, en raison d'une différence de concentration au sein du fluide. Il aboutit à un coefficient de diffusion D , inversement proportionnel au rayon a des grains, et à la viscosité μ du fluide.

$$D = \frac{RT}{N \cdot a}$$

où T est la température, R la constante des gaz parfaits, et N la constante d'Avogadro (se reporter à l'encadré du même nom).

Recette n° 2

Ensuite, Einstein analyse les mouvements irréguliers des grains qu'il suppose résulter de l'agitation thermique des molécules du fluide et qui donnent lieu à la diffusion étudiée précédemment. Afin de relier l'agitation des grains à un processus de diffusion, il détermine la répartition des grains dans le fluide en fonction du temps. Pour cela, il suppose que le mouvement des grains est uniquement dû à l'agitation thermique des molécules du fluide. Par conséquent, les grains n'interagissent pas entre eux : la trajectoire d'un grain doit donc être indépendante de celle de son voisin ; et les différents trajets d'un même grain sont mutuellement indépendants.

L'originalité de son analyse va consister à combiner deux approches complémentaires : la première, déterministe, où la répartition des

Le chimiste italien Amedeo Avogadro (1776-1856) fit, en 1811, l'hypothèse que dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz différents contiennent un même nombre de molécules. Ce nombre est d'autant plus grand que le volume considéré est important. Un volume particulier de 22,4 L de gaz à pression atmosphérique et à 0 °C contient un nombre de molécules égal à la constante d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$). Cela est vrai quel que soit le gaz. En revanche, la masse de ce volume est différente selon le gaz : 16 g pour de l'oxygène (O_2), 2 g pour l'hydrogène (H_2)... Ainsi, connaître la valeur de la constante d'Avogadro N permet de « peser » les atomes. En effet, si N molécules d'hydrogène composées chacune de deux atomes d'hydrogène (H) pèsent 2 g, on peut déduire qu'un atome d'hydrogène pèse $1/N$ gramme.

grains dans le fluide à un instant donné découle de celle à un instant antérieur ; la seconde, probabiliste, adaptée aux trajectoires aléatoires des grains. La combinaison de ces deux approches nécessite d'analyser le mouvement des grains sur une durée suffisamment courte de sorte que la concentration ne varie pas trop, mais cependant suffisamment longue afin d'assurer l'indépendance de deux trajets successifs effectués par un grain.

Einstein montre ensuite que le mouvement agité des grains dispersés dans le fluide est le même que celui qu'ils auraient s'ils diffusaient dans le fluide en partant tous d'un même endroit. Or, la concentration autour de cet endroit suit une loi gaussienne qui dépend du temps et du coefficient de diffusion. Il en déduit l'expression du déplacement d'un grain

ou plus exactement de la racine carré de la moyenne du carré des déplacements⁽²⁾ d'un grain dans une direction particulière x :

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}$$

Ce déplacement ne correspond pas au trajet réel du grain, très erratique. Il correspond à un « trajet » plus facilement mesurable : la distance entre l'endroit où se trouve le grain à un instant « zéro » et celui où il se trouve à un instant t ultérieur. Ce déplacement n'est pas proportionnel à la durée du déplacement mais à la racine carrée de la durée. Cela s'explique par la marche erratique du grain : les trajets qu'il parcourt sur des intervalles de temps successifs ne doivent pas toujours être additionnés mais au contraire doivent souvent être soustraits. C'est donc le carré du déplacement qui est proportionnel au temps, le rapport de ces deux grandeurs mesurant l'activité du mouvement brownien.

Recette n° 3

En reportant dans la formule précédente l'expression du coefficient de diffusion D , Einstein peut relier le déplacement des grains à leur taille ainsi qu'à d'autres grandeurs connues ou mesurables.

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a}} \sqrt{t}$$

Avec la valeur de $N = 6.10^{23}$ déterminée par la théorie cinétique pour rendre compte de la viscosité des gaz, Einstein calcule que des grains d'un micromètre de diamètre dans de l'eau à 17 °C auraient un déplacement de 0,8 micromètre au bout d'une seconde. De tels

déplacements seraient visibles au microscope et leur étude permettrait de valider sa théorie.

La clé de l'énigme

Einstein venait de montrer que l'agitation moléculaire permettait de prédire le déplacement des grains en suspension dans un fluide. Sa théorie permettait de comprendre enfin pourquoi les physiciens qui cherchaient à mesurer la vitesse des grains trouvaient des valeurs très dispersées. En effet, pour obtenir ces vitesses, ils divisaient les déplacements effectués par les grains, par les durées respectives et s'attendaient à trouver des valeurs qui s'approchent de la vitesse recherchée. Cela aurait été le cas si le déplacement était proportionnel à la durée. Or Einstein venait de montrer qu'il n'en est rien : la vitesse calculée en divisant le déplacement observé par sa durée est inversement proportionnelle à la racine carré de la durée ! Donc en répétant les mesures pour différentes durées, les physiciens ne pouvaient que trouver des valeurs différentes.

Grâce à la théorie du mouvement brownien d'Einstein, il devenait possible de tester la réalité des atomes et des molécules. En effet, si l'on connaît la taille des grains, la mesure des déplacements moyens permet de calculer la constante d'Avogadro grâce à laquelle on peut déterminer la taille des molécules.

De plus, toutes les formules de la théorie d'Einstein s'appliquent aussi bien à des grains qu'à des molécules de soluté. On peut déduire de la formule

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a}} \sqrt{t}$$

que

$$\lambda_{x \text{ soluté}} = \lambda_{x \text{ grain}} \cdot \sqrt{\frac{a_{\text{grain}}}{a_{\text{soluté}}}}$$

(2) Le mouvement des grains étant aléatoire, la moyenne des déplacements mesurés sur des durées égales est nulle. En effet, tout déplacement dans un sens sera compensé par un déplacement dans le sens opposé.

Le diamètre du grain et son déplacement sont directement mesurables au microscope. Et le déplacement des molécules de soluté se calcule à l'aide de la formule

$$x = \sqrt{2Dt}$$

si l'on connaît le coefficient de diffusion du soluté (qui dépend de la température). Par exemple pour le sucre dans l'eau à température ambiante, on obtient un déplacement de 27,6 micromètres pour une seconde. Dans le même temps, on verrait un grain de 1 micromètre se déplacer de 0,8 micromètre. On en déduit que la taille d'une molécule de sucre doit être d'environ 1 nanomètre (1 200 fois plus petite qu'un grain de 1 micromètre de diamètre).

La preuve par l'expérience

La confirmation expérimentale de la théorie du mouvement brownien d'Einstein fut menée par le physicien Jean Perrin (1870-1942) et ses élèves. Perrin voulait lui aussi démontrer l'existence des atomes. Il étudia principalement des émulsions contenant des grains de mastic ou de gomme-gutte (issu de la dessiccation d'un latex végétal) qui ont l'avantage ne pas se coller entre eux ni aux parois du récipient. Pour mener à bien ses expériences, il devait disposer d'émulsions contenant des grains de taille identique. En frottant à la main un kilogramme de gomme-gutte dans l'eau comme on frotte un savon, il obtenait une émulsion jaune vif contenant des grains sphériques de diverses tailles. Au bout de quelques mois, après de multiples centrifugations, l'émulsion ne contenait plus que quelques décigrammes de grains sphériques tous de même taille.

Dans un premier temps, Perrin montre que les émulsions sont des « atmosphères » miniatures. Les grains des émulsions diluées se comportent comme les molécules d'un gaz

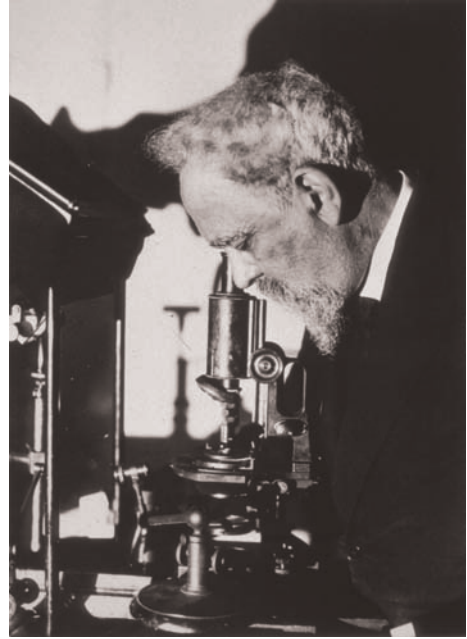


FIGURE 3

Jean Perrin dans son laboratoire de la rue Cujas.

© Palais de la découverte

soumis à l'attraction terrestre. La répartition des molécules d'un gaz en fonction de la hauteur est le résultat d'un équilibre entre la gravité qui attire les molécules vers le bas (d'autant plus fortement qu'elles sont lourdes) et l'agitation thermique qui, en éparpillant les molécules, leur permet de diffuser des régions où elles sont le plus tassées (en bas) vers les régions où elles le sont moins. Sans l'agitation thermique, les molécules de l'air s'entasseraient toutes en bas. Au contraire, la densité de l'air, comme sa pression, diminue avec l'altitude selon une loi exponentielle qui dépend entre autres de la constante d'Avogadro. Grossièrement, la densité de l'air et sa pression sont divisées par deux chaque fois que l'on s'élève de 6 km environ. Cette hauteur n'est que de 5 km pour l'oxygène pur à 0 °C, alors qu'elle vaut 80 km pour l'hydrogène dans les mêmes conditions. On en déduit que les molécules d'un gaz sont d'autant plus ramassées vers le bas qu'elles sont pesantes. Dans le cas des émulsions, la force

Jean Perrin (1870-1942)

Ses débuts dans la recherche furent éclatants. Quatre ans après être entré à l'École normale, il apporta la première preuve directe de l'existence des électrons en montrant que les rayons cathodiques sont constitués de corpuscules d'électricité négative. En 1901, il est l'un des premiers à assimiler l'atome à un système solaire en miniature. En 1908, ses travaux sur les émulsions et le mouvement brownien apportèrent les preuves expérimentales de la réalité des molécules et des atomes. Il obtint une autre confirmation expérimentale en estimant la taille des molécules à partir des couleurs des films de savons. Pendant la Première Guerre mondiale,

il met au point la technique de repérage par le son qui permettait de suivre les avions la nuit. Puis il étudie l'influence de la lumière dans les réactions chimiques ainsi que le phénomène de fluorescence. Théoricien autant qu'expérimentateur, il est le premier en 1920 à comprendre l'origine de l'énergie des étoiles : les réactions nucléaires de fusion de l'hydrogène produisant de l'hélium où une partie de la masse est convertie en énergie selon la célèbre équation d'Einstein $E = mc^2$. Il contribuera largement à la création du CNRS, et pour populariser la science, créera le Palais de la découverte en 1937. En 1940, il quitte la France pour les États-Unis.



© Palais de la découverte

FIGURE I
Porte-voix imaginé par Jean Perrin au cours de la guerre 1914-1918.



© Palais de la découverte

FIGURE II
Inauguration du Palais de la découverte par le Président Albert Lebrun qui écoute les explications du professeur Jean Perrin devant l'appareil de démonstration de la force centrifuge, le 21 juillet 1937.

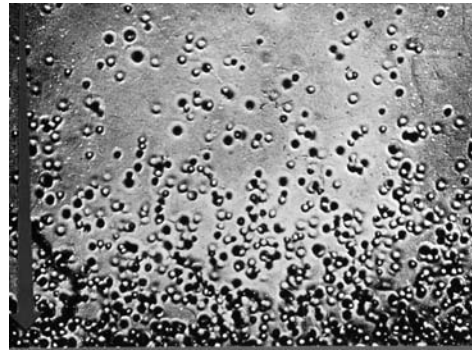
qui tire les grains vers le bas est un poids « efficace » qui est la différence entre le poids des grains et la poussée d'Archimède exercée par l'eau. Ce poids efficace étant 100 millions de fois plus grand que le poids d'une molécule d'oxygène, la hauteur à laquelle la concentration de l'émulsion est divisée par deux est 100 millions de fois plus petite, soit 50 micromètres. Une telle hauteur est observable

au microscope (fig. 4). A l'aide d'un microscope de faible profondeur de champ, Perrin a pu mesurer la concentration des grains dans des tranches épaisses de 1 micromètre. En montrant que la concentration suivait une loi exponentielle, il prouvait expérimentalement que les grains se répartissaient exactement comme l'aurait fait un gaz parfait dont les molécules pèseraient autant que les grains.

L'analogie gaz-grains fut confirmée avec différentes émulsions : toutes les valeurs de la constante d'Avogadro calculées à partir des concentrations mesurées se sont révélées sensiblement égales. De plus, ces valeurs concordaient avec celle prédite par la théorie cinétique.

Perrin a ensuite démontré la validité de l'hypothèse des trajets aléatoires. En observant ces émulsions au microscope, il pouvait repérer la projection horizontale de la position d'un même grain à intervalles de temps égaux. En traçant des segments de ligne entre les positions successives, il obtenait un parcours erratique qui témoigne de la marche au hasard des grains (fig. 5). Cette dernière s'observe quel que soit les intervalles de temps choisis pour repérer la position du grain. Une autre façon de prouver expérimentalement le comportement aléatoire des grains consista à répartir autour d'un point central l'extrémité terminale de chaque segment : ces points se répartissent au hasard comme le feraient des balles tirées vers le centre d'une cible. Perrin vérifia ensuite la loi du déplacement des grains. Ce dernier se révélait en effet proportionnel à la racine carrée du temps d'observation.

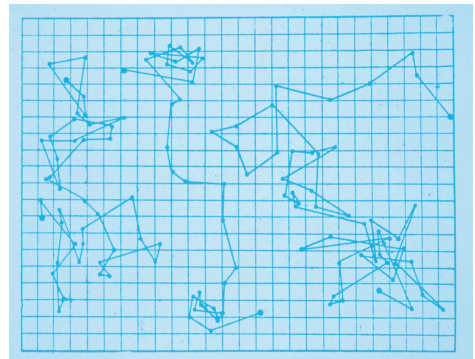
Perrin et ses élèves répétèrent les expériences en changeant les conditions : taille des grains, viscosité du fluide... A chaque fois, la loi du déplacement d'Einstein fut confirmée. Par ailleurs, l'observation du mouvement brownien permettait de déterminer directement la constante d'Avogadro. En effet, on pouvait calculer cette dernière connaissant le diamètre des grains et leur déplacement. Les valeurs obtenues comprises entre $6,83 \cdot 10^{23}$ et $6,85 \cdot 10^{23}$ concordaient avec celle donnée par la théorie cinétique pour rendre compte de la viscosité des gaz. Selon Perrin, « cette concordance décisive ne peut laisser aucun doute sur l'origine du mouvement Brownien [...]. Le mouvement moléculaire nous est rendu visible. Le mouvement brownien en est l'image fidèle, ou mieux, il est déjà un mouvement moléculaire, au même titre que l'infra-



© Palais de la découverte

FIGURE 4

Mouvement brownien et réalité moléculaire : répartition en hauteur des granules en suspension dans l'eau ; le prix Nobel en physique fut décerné à Jean Perrin en 1926 pour ces expériences mémorables.



© Palais de la découverte

FIGURE 5

Discontinuité de la matière. Lois du mouvement brownien. Trajectoire de trois granules observés par Jean Perrin, en émulsion horizontale (intervalle de temps : 3 secondes).

rouge est déjà de la lumière »⁽³⁾.

Les expériences de Jean Perrin qui ont donné une base expérimentale solide aux théories moléculaires ont permis de confirmer la théorie du mouvement brownien d'Einstein. Ce dernier avait atteint son but : l'existence des molécules et des atomes était prouvée.

M. V.

(3) Les atomes, Jean Perrin.