



HAL
open science

Justification statistique de la loi de la diffusion

Jean Jacques Moreau

► **To cite this version:**

Jean Jacques Moreau. Justification statistique de la loi de la diffusion. Colloque sur la Diffusion, Jun 1955, Montpellier, France. hal-01824427

HAL Id: hal-01824427

<https://hal.science/hal-01824427>

Submitted on 27 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

JUSTIFICATION STATISTIQUE DE LA LOI DE LA DIFFUSION

par

J. J. MOREAU

MAÎTRE DE CONFÉRENCES À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE POITIERS

INTRODUCTION

La définition, comme la mesure, d'un *coefficient de diffusion* est, quel que soit le point de vue adopté, indirecte et inséparable d'un appareil mathématique assez encombrant pour éveiller — *a priori* non sans quelque raison — la suspicion d'un expérimentateur.

Nous définirons le coefficient de diffusion comme étant la constante D de l'équation de FICK :

$$(1) \quad \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}.$$

Ce procédé a tout au moins le mérite de ne faire intervenir que des grandeurs physiquement claires : C (concentration) et t (temps). La notion de *flux de matière* à travers une surface, qui intervient dans un autre mode de définition classique de D , est, à l'examiner de près, beaucoup moins immédiate.

L'équation de FICK (1) est une *équation aux dérivées partielles*. A la supposer vérifiée rigoureusement dans toute l'étendue d'un domaine, siège de diffusion, et en adjoignant *des conditions aux limites* qui traduisent l'imperméabilité de certaines portions de la frontière du domaine, le maintien de concentrations constantes sur d'autres portions, on sait comment le déroulement du phénomène devient calculable (si la forme géométrique du domaine est assez simple). La confrontation avec des dosages permet alors de calculer D .

L'hypothèse que (1) est vérifiée, avec un haut degré d'approximation, dans toute l'étendue du domaine, est un chaînon essentiel de la méthode. En effet, dans des domaines divers des mathématiques appliquées, on a maintes fois reconnu les difficultés considérables rencontrées pour estimer la précision des solutions lorsqu'une équation aux dérivées partielles n'est qu'approximative. A qui sait, d'autre part, quels efforts sont nécessaires pour obtenir une précision convenable dans les mesures de diffusion, le contrôle expérimental de cette hypothèse paraît hasardeux.

Une discussion théorique permettant de définir des cas où l'équation de FICK est inattaquable paraît, dans ces conditions, fort souhaitable.

Une expérience met en œuvre la diffusion d'une certaine quantité d'une espèce chimique E, soit N molécules au total, toutes semblables. On suppose, par la pensée, qu'un inventaire de ces N molécules, imaginées individualisées, a été dressé indépendamment de l'expérience en cause.

Une molécule M_i étant choisie dans cet inventaire, la probabilité de la trouver à un instant donné t dans un élément de volume $d\tau$ du domaine de l'expérience est de la forme $p d\tau$, où p est une certaine fonction du temps t et des coordonnées xyz de l'élément. Et si v est une portion finie de ce domaine, la probabilité d'y trouver la molécule en question se représente, vu la règle des probabilités totales, par l'intégrale :

$$P = \iiint_v p(x, y, z, t) d\tau.$$

Cette probabilité est d'ailleurs la même pour toute autre molécule, puisque l'inventaire a été dressé indépendamment de l'expérience et que les molécules sont semblables.

Appelons U_i la variable aléatoire *indicateur de présence* de la molécule M_i dans le domaine v , c'est-à-dire par définition que :

$$\begin{aligned} U_i &= 1 && \text{si } M \text{ se trouve dans } v, \\ U_i &= 0 && \text{dans le cas contraire.} \end{aligned}$$

L'espérance mathématique de U_i (variable à deux valeurs possibles 0 et 1) est donc simplement :

$$E(U_i) = P.$$

La somme $\sum_i U_i$ des indicateurs de présence dans v de toutes les molécules de l'inventaire est évidemment égale à la variable aléatoire n , nombre de molécules contenu dans v . D'après le théorème général d'additivité des espérances mathématiques il vient donc :

$$E(n) = \sum_i E(U_i) = NP,$$

et cela, même dans le cas général où, les molécules présentant des interactions, leurs présences respectives dans v ne sont pas des événements indépendants.

Si μ est la masse d'une molécule, la masse totale contenue dans v est $m = n\mu$, variable aléatoire, avec :

$$E(m) = \mu E(n) = \mu NP = m_0.$$

Tout ce que nous venons de dire est général et valable même si, v ou N étant petits, le nombre de molécules contenu dans v n'est pas un « grand nombre ». Par contre il faut reconnaître que cette fonction *densité de probabilité* $p(x, y, z, t)$ est d'introduction toute abstraite. Le raccord avec l'expérience s'effectue maintenant en supposant, ce

qui est le cas usuel, v et N assez grands pour que NP soit un « grand nombre ». m est alors une variable aléatoire très « concentrée », c'est-à-dire (loi des grands nombres) qu'elle ne présente que des fluctuations faibles en valeur relative, autour de son espérance mathématique m_0 . On chiffre classiquement ces fluctuations dans le cas de molécules sans interaction, ce qui suffit à fournir un ordre de grandeur pour le cas général. L'écart-type de n est alors :

$$\sigma(n) = \sqrt{NP(1-P)} = \sqrt{\frac{m_0}{\mu} \left(1 - \frac{m_0}{\mu N}\right)},$$

de sorte que celui de m est :

$$\sigma(m) = \sqrt{m_0 \mu \left(1 - \frac{m_0}{\mu N}\right)}.$$

Selon des raisonnements, également classiques, d'inversion de probabilité, toute mesure expérimentale de m fournit réciproquement une *estimation* de m_0 entachée d'une incertitude du même ordre; donc, aux fluctuations près, inhérentes à la structure moléculaire de la matière,

$$m_0 = \mu NP = \iiint \mu Np(x, y, z, t) d\tau$$

s'identifie avec la *masse totale contenue* dans v .

Cela veut dire que, à la précision même où la notion de concentration peut se définir, la fonction $\mu Np(x, y, z, t)$ est égale à la *concentration* au point (x, y, z) à l'instant t de l'espèce chimique E.

C'est désormais sur la fonction p que nous raisonnerons; en cela consiste la *méthode stochastique*. On voit en quoi elle se distingue des raisonnements statistiques élémentaires soumis à des appels répétés à la loi des grands nombres et à des passages du discontinu au continu. Ici la loi des grands nombres n'est invoquée que pour faire la liaison entre p et la concentration C . Les raisonnements ultérieurs ne concernent que la grandeur abstraite p . Cette clarification logique allège l'exposé et ne peut qu'accroître la sécurité du raisonnement.

3

LA DIFFUSION HOMOGENÈNE ISOTROPE

Une molécule se trouvant à un instant t en un point A est entraînée par l'agitation moléculaire dans une évolution *a priori* aléatoire. Sa position à l'instant $t + h$ (h fixé) obéit à une loi de probabilité qu'on peut définir en donnant une fonction $f(A, B, h)$, *densité de probabilité* : $f d\tau_B$ représente la probabilité pour que cette position tombe dans un élément de volume $d\tau_B$ avoisinant le point B.

Nous supposons que la fonction f ne dépend des points A et B que par la distance $AB = r$ et nous l'écrivons désormais $f(r, h)$. Cette hypothèse sera discutée plus loin. Elle suppose implicitement que le domaine siège de la diffusion est infini ce qui, pratiquement, équivaut à dire que les dimensions du domaine sont grandes devant l'espérance mathématique de r .

Dans toute la suite les intégrales triples seront étendues à l'espace entier. On a d'abord :

$$\iiint f(AB, h) d\tau_B = 1,$$

c'est-à-dire, en découpant l'espace par des sphères concentriques :

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 f(r, h) dr = 1.$$

Soient X, Y, Z les composantes du vecteur \overline{AB} . C'est un système de trois variables aléatoires dont on définit comme d'habitude les moments. Les espérances mathématiques E (X), E (Y), E (Z), coordonnées du centre de gravité de la distribution de probabilité, sont nulles, par raison de symétrie, de même que les moments mixtes du second ordre E (XY), E (YZ), E (ZX). Par ailleurs :

$$\begin{aligned} E(X^2) &= E(Y^2) = E(Z^2) = \frac{1}{3} E(X^2 + Y^2 + Z^2) \\ &= \frac{1}{3} \iiint \overline{AB}^2 f(AB, h) d\tau_B \\ &= \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} r^4 f(r, h) dr = \sigma^2(h). \end{aligned}$$

$\sigma(h)$ constitue le *déplacement quadratique moyen* selon la direction d'un axe, durant le temps h . La nature de cette fonction de h peut être précisée comme suit :

— soient h et h' deux durées consécutives. Le déplacement de notre molécule résulte d'interaction avec les molécules du substratum (et accessoirement avec les autres molécules de même espèce), interactions fluctuantes qu'on assimile souvent à des chocs; tout au moins changent-elles de grandeur et de direction un très grand nombre de fois par seconde. La molécule se meut donc en ne conservant qu'une « mémoire » très courte de son déplacement antérieur (1). Par conséquent, même si h et h' sont des durées aussi courtes que $\frac{1}{100}$ seconde, donc extrêmement petites à l'échelle des temps de diffusion macroscopique, on peut admettre que les déplacements X et X' durant ces deux intervalles de temps sont des variables aléatoires indépendantes. La règle classique d'addition des variances montre alors que :

$$\sigma^2(h + h') = \sigma^2(h) + \sigma^2(h').$$

C'est l'identité fonctionnelle caractéristique d'une fonction linéaire; autrement dit, $\sigma^2(h)$ est proportionnel à h :

$$\sigma^2(h) = \lambda h \quad (\lambda \text{ constante}).$$

(1) Dans le classique mouvement brownien, où des corpuscules baignent au milieu de molécules de substratum beaucoup plus légères, on peut estimer qu'au bout de dix mille « chocs », pour fixer les idées, toute persistance d'une vitesse initiale est abolie. Dans le cas qui nous intéresse ici, la disproportion de masse entre les molécules diffusantes et celles du substratum est bien moindre et la « mémoire » encore beaucoup plus courte.

On peut étudier dans le même esprit les moments d'ordre supérieur et montrer qu'ils tendent vers zéro avec h plus rapidement qu'une fonction linéaire. Ces considérations directes nous retiendraient ici trop longtemps. Contentons-nous de remarquer que, X étant somme d'un très grand nombre d'accroissements aléatoires indépendants, d'après un théorème fondamental du calcul de probabilité, il ne peut que suivre la loi normale de densité :

$$\frac{1}{\sigma \sqrt{2 \pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

De la sorte la fonction f , densité spatiale, nous est elle-même connue, comme produit des trois densités de X , Y , et Z . L'ordre de grandeur des divers moments est alors facile à préciser.

4

ÉTABLISSEMENT DE L'ÉQUATION DE FICK

Connaissant, à l'instant t , la fonction p du paragraphe 2, densité de probabilité de présence aux divers points de l'espace d'une molécule M choisie dans l'inventaire, et connaissant, d'autre part, les probabilités d'évolution définies par la fonction f , on peut trouver quelle est la distribution de p à un instant ultérieur $t + h$.

$$p(B, t + h) d\tau_B$$

représente la probabilité de présence de M à l'instant $t + h$ dans l'élément de volume $d\tau_B$ avoisinant un point B . Cette présence peut se réaliser quelle qu'ait été la position A de M à l'instant t . On peut diviser l'espace de l'instant t en cellules $d\tau_A$: les éventualités de présence de M dans telle ou telle de ces cellules forment des modalités incompatibles de probabilités *a priori* $p(A, t) d\tau_A$ et recouvrant la totalité du possible. D'après le paragraphe 3, dans chacune de ces éventualités, la probabilité conditionnelle pour que M aboutisse dans $d\tau_B$ à l'instant $t + h$ est $f(AB, h) d\tau_B$.

Il vient donc, en invoquant la règle des possibilités totales et la règle des probabilités composées, et après simplification par $d\tau_B$:

$$p(B, t + h) = \iiint p(A, t) f(AB, h) d\tau_A.$$

Cette équation intégrale définit l'évolution de p . On en tire maintenant une équation aux dérivées partielles en faisant tendre h vers 0.

En désignant par x, y, z les coordonnées de B et par X, Y, Z les composantes de \vec{BA} , les coordonnées de A sont $x + X, y + Y, z + Z$ et la formule de TAYLOR, appliquée à la fonction $p(x, y, z, t)$ donne :

$$p(A, t) = p(B, t) + \sum_i X_i \frac{\partial p(B, t)}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum_{ik} X_i X_k \frac{\partial^2 p(B, t)}{\partial x_i \partial x_k} + \dots$$

d'où :

$$p(B, t + h) = p(B, t) \iiint f(AB, h) d\tau_A + \sum_i \frac{\partial p(B, t)}{\partial x_i} \iiint X_i f d\tau_A + \frac{1}{2} \sum_{ik} \frac{\partial^2 p(B, t)}{\partial x_i \partial x_k} \iiint X_i X_k f d\tau_A + \dots$$

On voit ainsi apparaître les moments du premier ordre, qui sont nuls, et les moments du second ordre :

$$\iiint X_i X_k f d\tau_A = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq k, \\ \sigma^2(h) & \text{si } i = k, \end{cases}$$

ce qui laisse, en divisant par h :

$$\frac{p(B, t + h) - p(B, t)}{h} = \frac{\sigma^2(h)}{2h} \left[\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right] + \dots$$

Si h tend vers zéro, le premier nombre tend vers $\frac{\partial p}{\partial t}$. Le terme complémentaire, représenté par des points, tend vers zéro, parce que bâti au moyen de moments d'ordre supérieur à 2, qui tendent vers zéro plus vite que h .

Il reste donc :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right),$$

équation linéaire, aussi bien vérifiée par la *concentration* $C(x, y, z, t)$, laquelle est, comme on l'a vu, proportionnelle à p .

C'est bien l'équation de FICK, avec :

$$D = \frac{\lambda}{2}.$$

5

CONCLUSION

Il reste à discuter la validité des hypothèses du paragraphe 3.

La fonction de probabilité d'évolution $f(A, B, h)$ est supposée ne dépendre que de la distance AB ce qui revient à reconnaître au phénomène de diffusion les caractères d'*homogénéité* et d'*isotropie*. On suppose naturellement l'homogénéité et l'isotropie du substratum, milieu siège de la diffusion. Les seules causes admissibles d'hétérogénéité et d'anisotropie résident donc dans le corps diffusant lui-même, sa concentration variant d'un point à l'autre.

Un premier cas où notre hypothèse paraît sûre est donc celui où la *concentration en corps diffusant est uniforme*. En ce cas elle reste uniforme et la diffusion est invisible à moins qu'une portion localisée de la substance diffusante ait été soumise à un *marquage mécaniquement neutre* : nous pensons aux expériences de diffusion avec isotopes radioactifs de MM. MARIGNAN, SALVINIEN et leurs collaborateurs. La concentration peut être

élevée; des interactions possibles entre les molécules du corps diffusant n'altèrent pas les conclusions : chacune des molécules est placée dans des conditions statistiquement homogènes et isotopes.

Un deuxième cas où, la concentration en corps diffusant n'étant pas uniforme, l'hypothèse reste valable, est celui d'une concentration très faible. Chaque molécule diffusante évolue comme si elle était seule en présence du substratum homogène et isotrope; ses interactions avec les autres molécules de même espèce sont négligeables. L'ordre de grandeur des concentrations admissibles pour qu'il en soit ainsi demeure à discuter pour chaque cas d'espèce.

Notons enfin que les calculs ont été conduits comme si le domaine siège de la diffusion recouvrait l'espace entier. En pratique, il suffit que le domaine contienne une sphère « de sécurité » centrée en B et de rayon égal au parcours maximum vraisemblable d'une molécule diffusante durant le temps très court h invoqué par la démonstration. Cela revient à dire que l'équation de FICK n'est peut-être plus valable au voisinage immédiat des parois.

Des raisons toutes physiques d'ailleurs conduisent l'expérimentateur à retenir l'idée d'une influence perturbatrice des parois. On pense d'autre part combien il peut être délicat, dans certaine expérience, d'assurer sur une partie de la frontière une concentration invariante et d'estimer avec quelle précision cette invariance est maintenue.

On peut donc dire, en résumé, que dans les deux cas retenus, *diffusion homogène* et *fortes dilutions*, la pierre d'achoppement du calcul n'est pas dans l'équation indéfinie de FICK, mais dans les *conditions aux limites*.

Pour terminer, précisons la situation bibliographique des considérations précédentes. Une démonstration du type de celle que nous donnons, mais limitée au cas d'une seule coordonnée d'espace, se trouvait déjà dans les travaux d'EINSTEIN sur le mouvement brownien. D'autre part, l'association d'une équation aux dérivées partielles parabolique, telle que l'équation de FICK, à des *processus stochastiques* beaucoup plus généraux que celui que nous étudions ici, est un fait bien connu depuis les travaux de KOLMOGOROFF, CHAPMAN, FELLER, etc. Pour une introduction à cette théorie nous renvoyons à l'ouvrage de A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET : *Théorie des fonctions aléatoires*.

*