La diffusion,
le mouvement sans force

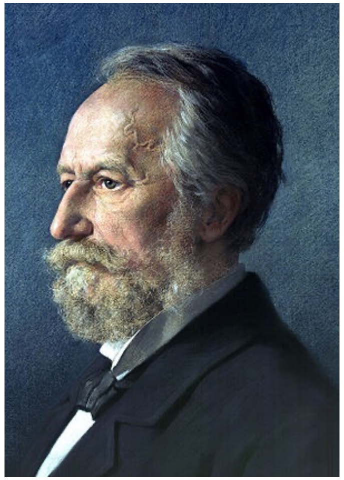
ou

comment avancer uniquement
avec l'entropie

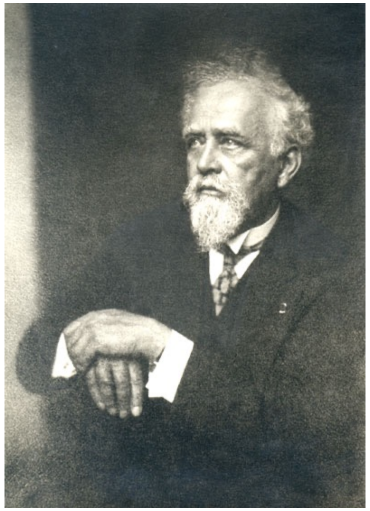
Les acteurs

Pierre-Simon Laplace
(1749-1827)

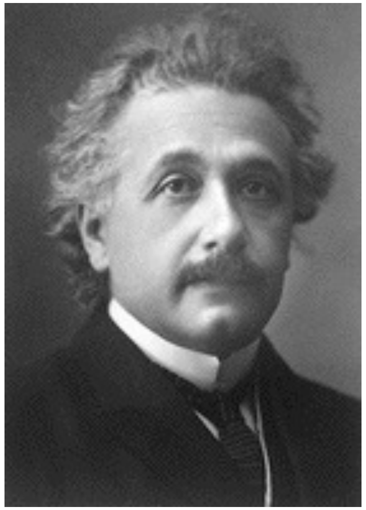
Jean-Baptiste Fourier
(1768-1830)



Adolf Eugen Fick
(1829-1901)



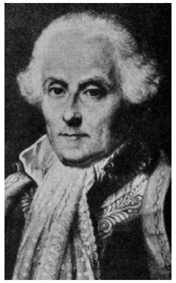
Jean Perrin
(1870-1942)



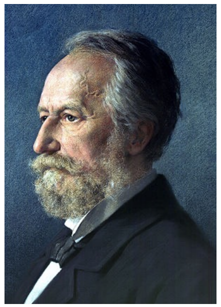
Albert Einstein
(1879-1955)

L'équation de la chaleur

Jean-Baptiste Fourier
(1768-1830)



Pierre-Simon Laplace
(1749-1827)



Adolf Fick
(1829-1901)

Courant de chaleur $\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \mathrm{div}\, \vec{J}_Q = 0 = \boxed{\frac{\partial Q}{\partial t} - \kappa \Delta T}$$

Equation de la chaleur

En stationnaire $\boxed{\Delta T = 0}$

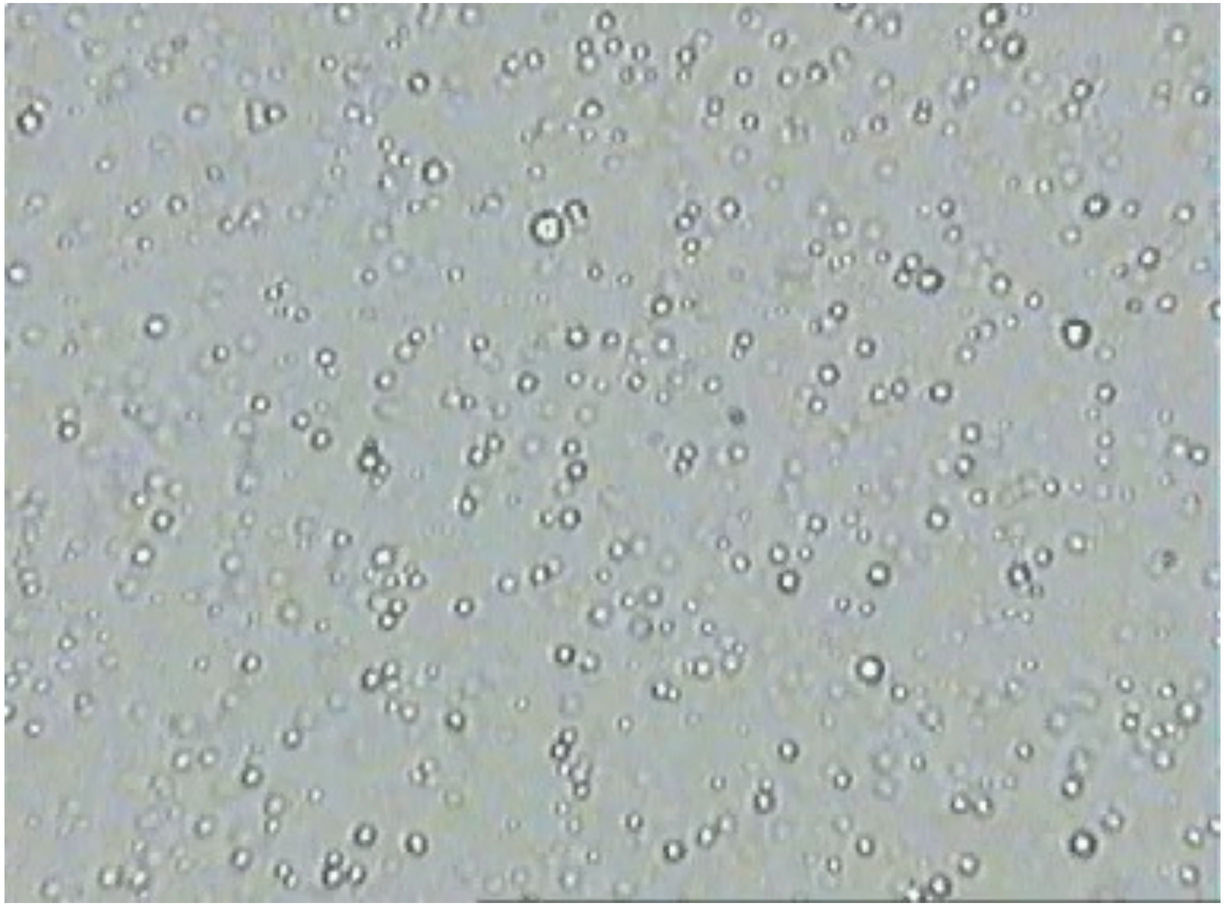
Equation de Laplace

Loi de Fick : $\boxed{\vec{J}_D = -D \vec{\nabla} C}$

Le mouvement brownien

Robert Brown
(1773-1858)

1827 : observation d'un mouvement désordonné des grains de pollen au microscope



Le mouvement brownien

Robert Brown
(1773-1858)

A

BRIEF ACCOUNT

OF

MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

Made in the Months of June, July, and August, 1827,

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

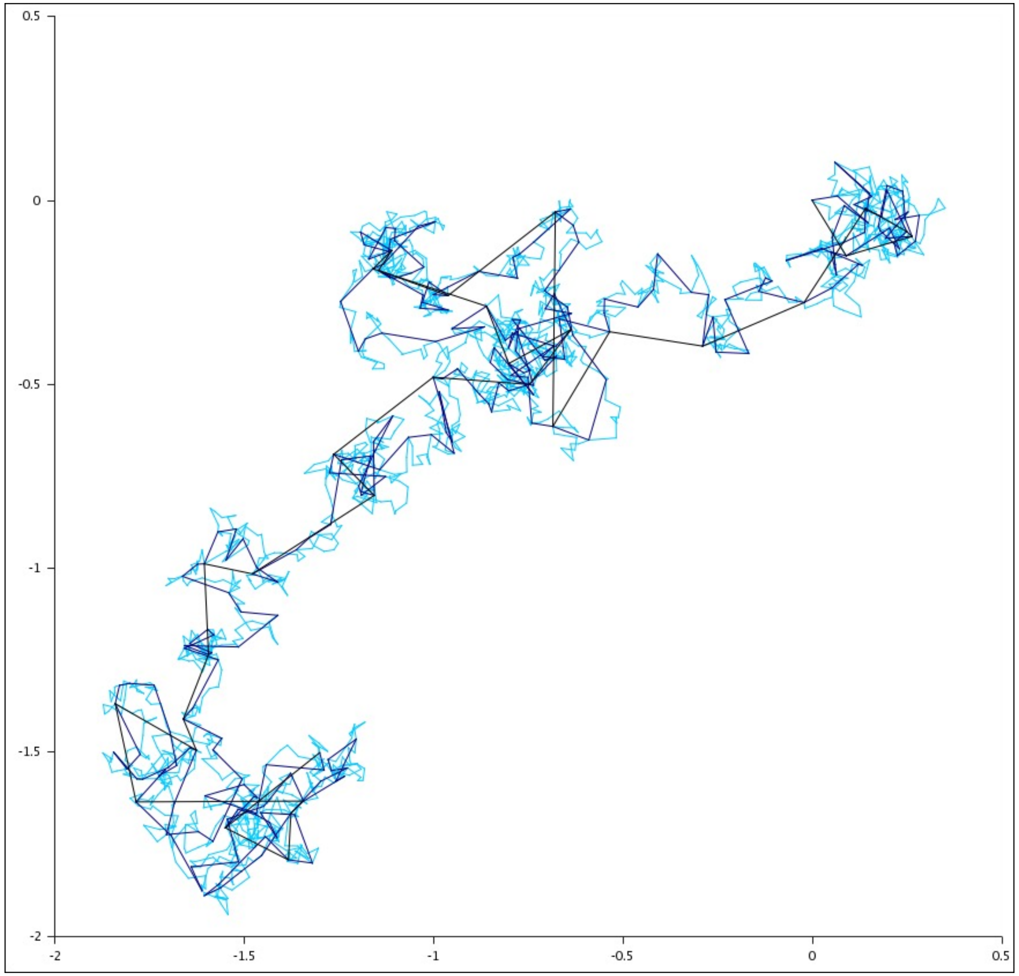
ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL
SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURÆ
CURIOSORUM; CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL
INSTITUTES OF FRANCE AND OF THE NETHERLANDS,
OF THE IMPERIAL ACADEMY OF SCIENCES AT
ST. PETERSBURG, AND OF THE ROYAL
ACADEMIES OF PRUSSIA AND
BAVARIA, ETC.

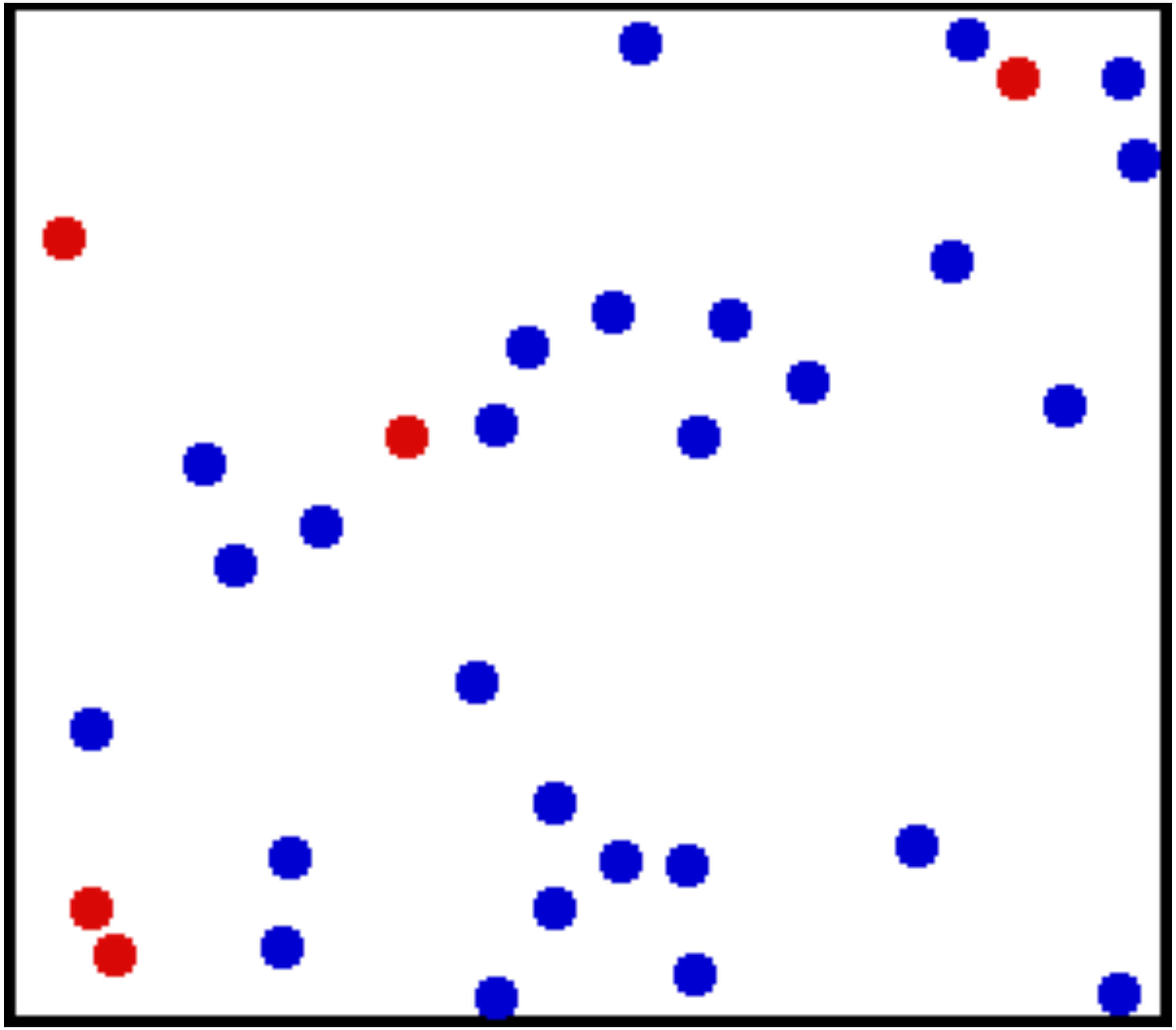
[*Not Published.*]

Le mouvement brownien



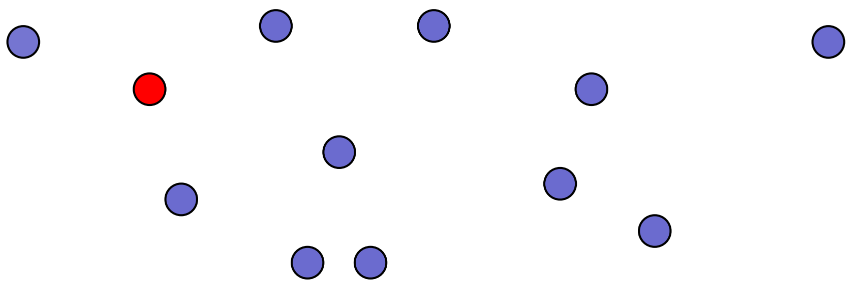
Le mouvement brownien

Le mouvement brownien

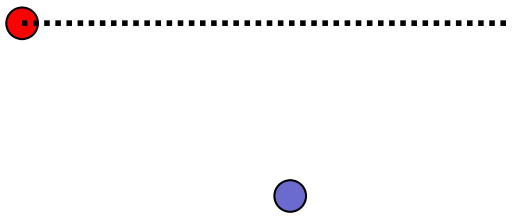


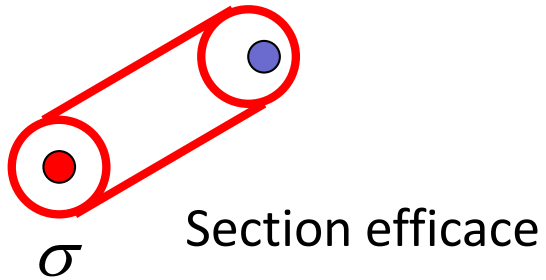
Section efficace

On considère une particule se déplaçant dans un milieu homogène formé d'autres particules.



<u>Question</u> : quelle est la distance moyenne parcourue entre deux chocs ?





Le libre parcours moyen

Milieu de densité n_0 , particule de vitesse v

Le volume parcouru par la section efficace est :

$$\Delta V = \sigma \times (v\,\Delta t) \quad \Rightarrow \quad \text{Nbre de particules du milieu} = n_0 \sigma\, v\, \Delta t$$

$$N = 1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\lambda = v\,\Delta t = \frac{1}{\sigma\, n_0}}$$

Libre parcours moyen

En fait, si l'on tient compte de la vitesse des particules du milieu :

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma\, n_0}}$$

Le libre parcours moyen dans l'air est environ de $0{,}3\ \mu\mathrm{m}$

Probabilité de collision

La probabilité de collision élémentaire durant un temps dt est proportionnelle à dt :

$$dP = \frac{dt}{\tau}$$

Probabilité de vol sans choc durant un temps t : $P(t)$

$$P(t+dt) = P(t) \times \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)$$

Processus de Markov

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$

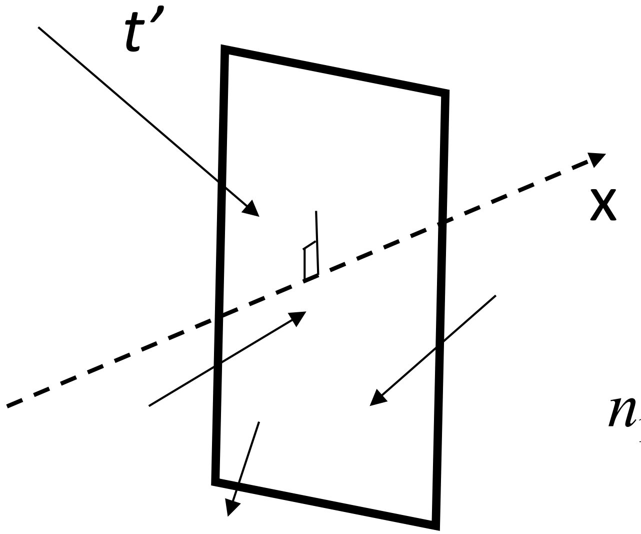
$$P(\ell) = \exp\left(-\frac{\ell}{\lambda}\right)$$

Probabilité de partir à $t=0$ et de subir le premier choc dans $[t\ ,\ t+dt]$:

$$\boxed{\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \times \frac{dt}{\tau}}$$

Bilan à travers une surface

Particules franchissant la surface avec la vitesse (v_x,v_y,v_z) après avoir subi leur dernier choc dans un intervalle dt' autour de $t-t'$.



$$n_1\left(x-v_x\,t',y-v_y\,t',z-v_z\,t',t-t'\right)\times\exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right)\frac{dt'}{\tau}$$

Bilan :
$$J_x=\int_0^{+\infty}n_1\left(x-v_x\,t',y-v_y\,t',z-v_z\,t',t-t'\right)\exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right)v_x\frac{dt'}{\tau}$$
$$-\int_0^{+\infty}n_1\left(x+v_x\,t',y+v_y\,t',z+v_z\,t',t-t'\right)\exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right)v_x\frac{dt'}{\tau}$$

Le coefficient de diffusion

Hypothèses : processus stationnaire, variation suivant x

$$J_x = \int_0^{+\infty} \left[n_1(x - v_x t', y, z) \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) v_x - n_1(x + v_x t', y, z) \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) v_x \right] \frac{dt'}{\tau}$$

Développement de Taylor

$$\approx \int_0^{+\infty} \left[\left\{ n_1(x,y,z) + \frac{\partial n_1}{\partial x} \times -v_x t' \right\} v_x \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) - \left\{ n_1(x,y,z) + \frac{\partial n_1}{\partial x} \times v_x t' \right\} v_x \exp-\left(\frac{t'}{\tau}\right) \right] \frac{dt'}{\tau}$$

$$= \int_0^{+\infty} -2v_x^2 \frac{\partial n_1}{\partial x} \times \left(t' \exp\left(-\frac{t'}{\tau}\right) \right) \frac{dt'}{\tau} = \boxed{-2v_x^2 \tau \frac{\partial n_1}{\partial x}}$$

D

Il faut intégrer sur tous les v_x :

$$\boldsymbol{J} = -\left\langle \boldsymbol{v}_x^2 \right\rangle \tau \frac{\partial \boldsymbol{n}_1}{\partial \boldsymbol{x}}$$

$$\vec{J}_D = -D \vec{\nabla} C$$

$$\boxed{D = \frac{\lambda \langle v \rangle}{3}}$$

Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion

Si le milieu diffusant est un gaz parfait de densité n_0 à température T, alors :

$$PV = n\,RT \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{n_0} = \frac{k_B T}{M}$$

M masse molaire

Et donc :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma\,n_0} = \frac{k_B}{\sqrt{2}\,\sigma\,M}\,\frac{T}{P}$$

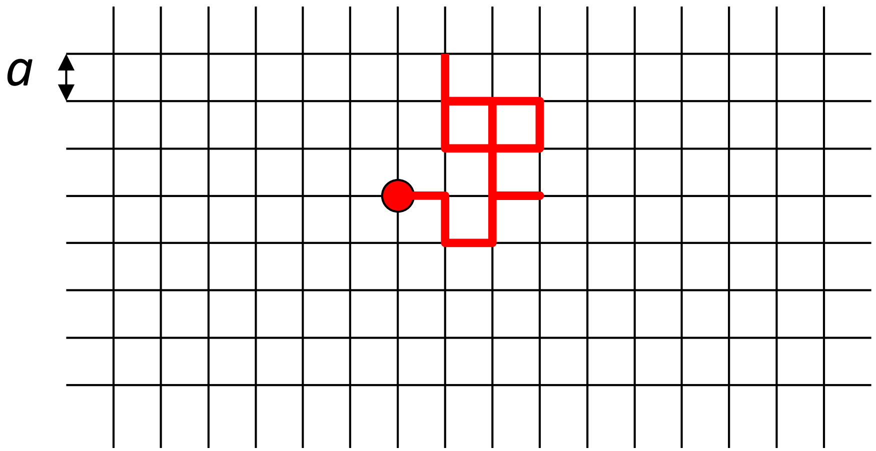
Le libre parcours moyen dans l'air ambiant est environ de 0,3 µm

D'autre part, l'agitation thermique des molécules est telle que :

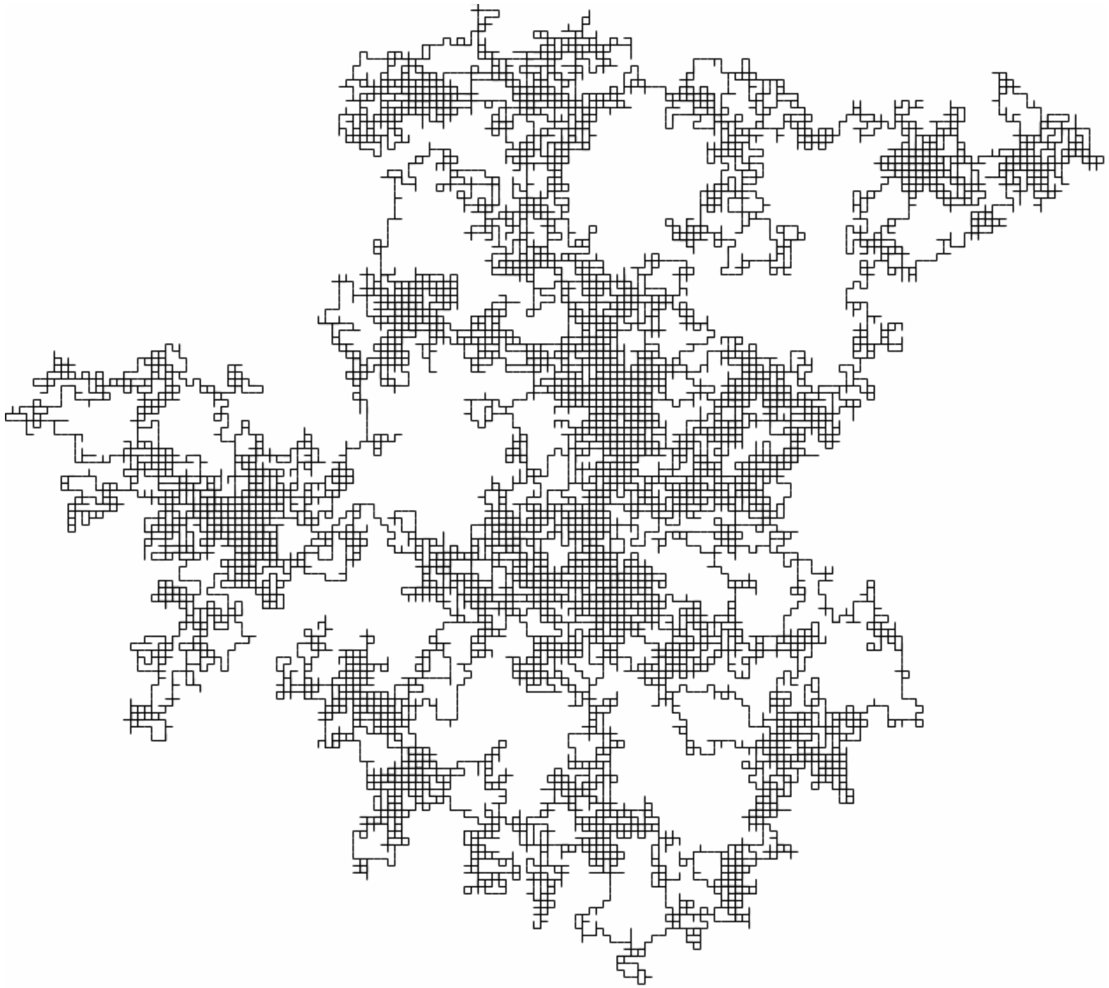
$$\frac{1}{2}mv^2 \approx k_B T \quad \Rightarrow \quad v \approx \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2}$$

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle \propto T^{3/2}\,P^{-1}}$$

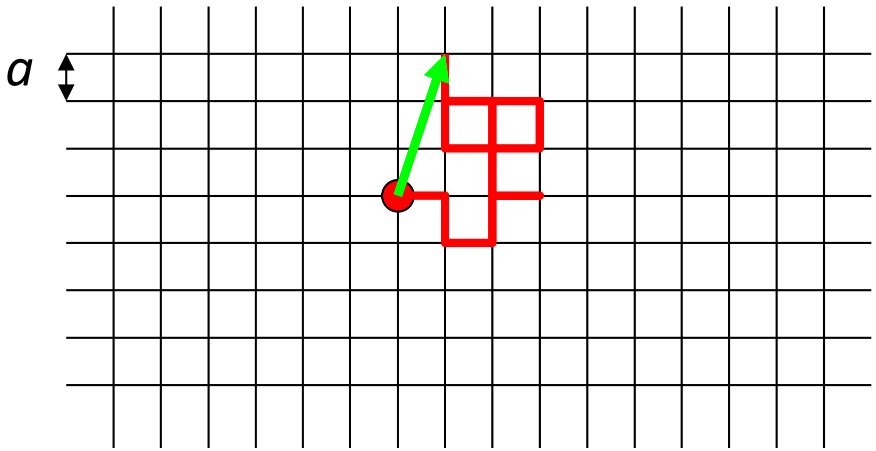
La marche aléatoire d'une particule



La marche aléatoire d'une particule



La marche aléatoire d'une particule



$$\boxed{\vec{r}_N = \sum_{k=1}^{N} \vec{x}_k}$$

$$\langle \vec{r}_N \rangle = \sum_{k=1}^{N} \langle \vec{x}_k \rangle = \vec{0}$$

<u>Déplacement quadratique moyen</u> :

$$\langle \vec{r}_N^{\,2} \rangle = \left\langle \left(\sum_{k=1}^{N} \vec{x}_k \right)^2 \right\rangle = \sum_{k=1}^{N} \langle \vec{x}_k^{\,2} \rangle + \sum_{k \neq l} \langle \vec{x}_k \cdot \vec{x}_l \rangle \; = N a^2$$

$$\langle \vec{r}(t)^2 \rangle = \frac{t}{\tau} a^2 = 2d\,D\,t$$

avec

$$\boxed{D = \frac{a^2}{2d\tau}}$$

Relation distance-temps

- Pour un mouvement à une force constante

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{F} \quad \Rightarrow \quad |\vec{r}| = \frac{1}{2}\frac{|\vec{F}|}{m}t^2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{|\boldsymbol{\vec{r}}| \propto \boldsymbol{t}^2}$$

- Pour un mouvement à force constante avec frottement

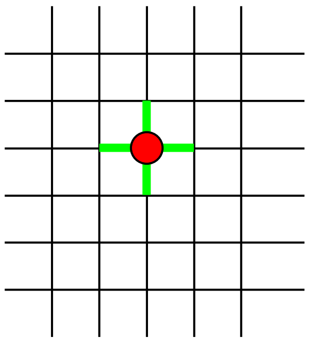
$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{F} - k\frac{d\vec{r}}{dt} \quad \Rightarrow \quad |\vec{r}| = \frac{|\vec{F}|}{k}t \quad \Rightarrow \quad \boxed{|\boldsymbol{\vec{r}}| \propto \boldsymbol{t}^1}$$

- Pour un mouvement aléatoire sans force

$$\vec{r} = \int_0^t d\vec{r} \quad \Rightarrow \quad \left\langle |\vec{r}|^2 \right\rangle = 2d\,D\,t \quad \Rightarrow \quad \boxed{|\vec{r}| \propto t^{1/2}}$$

L’équation de diffusion discrète

Probabilité de présence en *(i,j)* à l’instant *t* : $P(i,j,t)$



$$P(i,j,t) = \frac{1}{4}\times P(i-1,j,t-\tau) + \frac{1}{4}\times P(i+1,j,t-\tau) + \frac{1}{4}\times P(i,j-1,t-\tau) + \frac{1}{4}\times P(i,j+1,t-\tau)$$

$$\underbrace{\frac{P(i,j,t)-P(i,j,t-\tau)}{\tau}} = \frac{1}{4}\frac{a^2}{\tau}\underbrace{\sum_{\text{voisins}} \frac{P(i',j',t-\tau)-P(i,j,t-\tau)}{a^2}}$$

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial t} = D\times \Delta P}$$

$$\boxed{D = \frac{a^2}{2d\tau}}$$

La loi des grands nombres

Une somme de variables identiques et indépendantes :

$$S_N = \sum_{k=1}^{N} x_k$$

Si la loi individuelle de *x* possède une moyenne *m* et un écart-type σ, alors :

$$\boxed{P(S_N = y) \underset{N\to+\infty}{\approx} \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(y-Nm)^2}{2N\sigma^2}\right)}$$

Pour la marche aléatoire : $m = 0 \quad , \quad \sigma^2 = \frac{a^2}{d}$ et $N = \frac{t}{\tau}$

$$\boxed{P(\vec{r},t) = \frac{1}{(4\pi D t)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)} \qquad D = \frac{a^2}{2d\tau}$$

La vision macroscopique

Adolf Fick
(1829-1901)

Loi de Fick : $\vec{J}_D = -D\vec{\nabla}C$

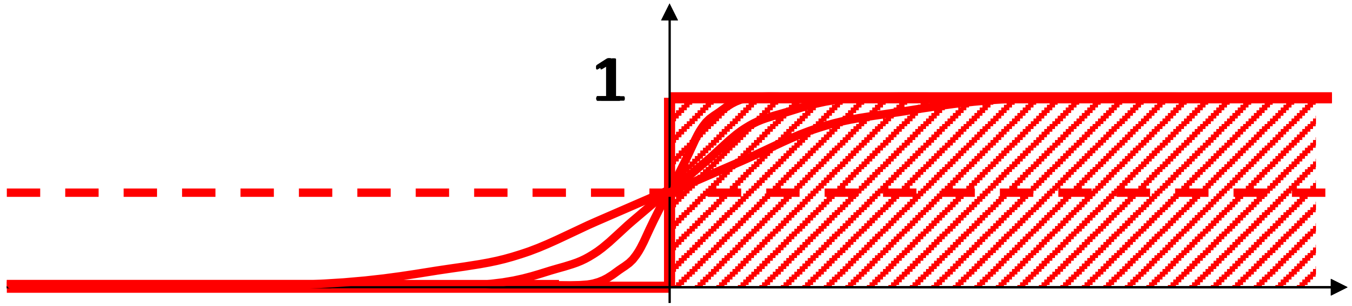
Equation de diffusion : $\dfrac{\partial C}{\partial t} - D\,\Delta C = 0$

On cherche $C(x,t)$ tel que : $C(x,t) = f\left(\dfrac{x}{\sqrt{t}}\right)$

$$-\frac{x}{2t^{3/2}} f'\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) - D\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right)^2 f''\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{u}{2} f'(u) + D\, f''(u) = 0}$$

$$f'(u) = K \exp\left(-\frac{u^2}{4D}\right)$$ et donc $$\boxed{f\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) = K \int_{-\infty}^{x/\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{u^2}{4D}\right) du}$$

La solution élémentaire à 1D

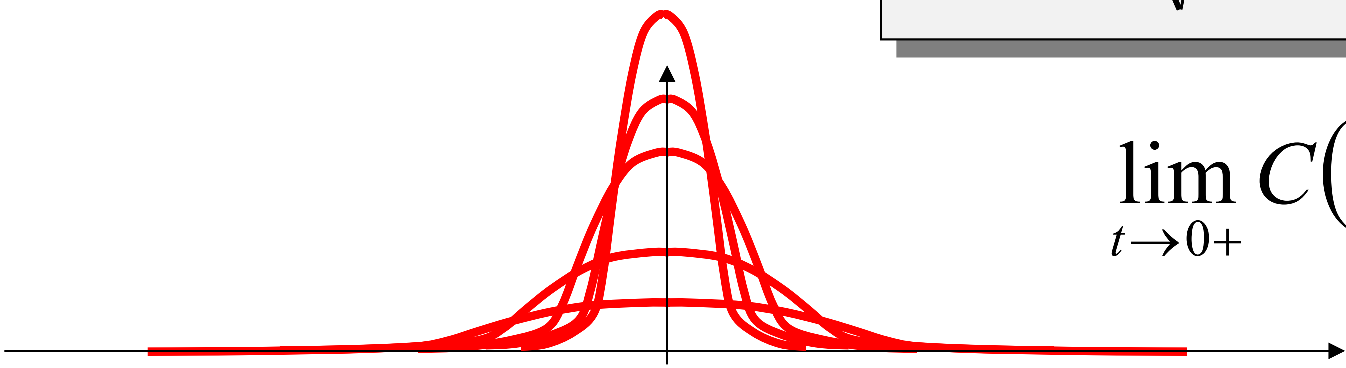


Inconvénient de cette solution : intégrale infinie

→ on dérive suivant x

Solution d'intégrale unité :

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$



$$\lim_{t \to 0+} C(x,t) = \delta(x)$$

C représente l'évolution d'une masse unité en $x=0$ à $t=0$.

Marcel Filoche

La solution générale à 1D

Si on part d'une solution générale à $t=0$: $C(x,t=0)=C_0(x)$

On décompose cette condition initiale en somme de « Diracs »

$$C(x,t=0)=\int_{-\infty}^{+\infty} C_0(y)\,\delta(x-y)$$

Et donc :

$$C(x,t)=\int_{-\infty}^{+\infty} C_0(y)\boxed{\frac{1}{\sqrt{4\pi D t}}\exp\left(-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right)}dy$$

$$=\boxed{C_0 * \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)}$$

La solution générale est le produit de convolution de la distribution initiale et de la solution élémentaire

Propriétés de la diffusion

- La diffusion est assurée à l'échelle microscopique par un grand nombre de **chocs** avec les particules du milieu diffusant.

- Les particules sont indépendantes et sans interaction : la diffusion est un phénomène profondément **entropique**.

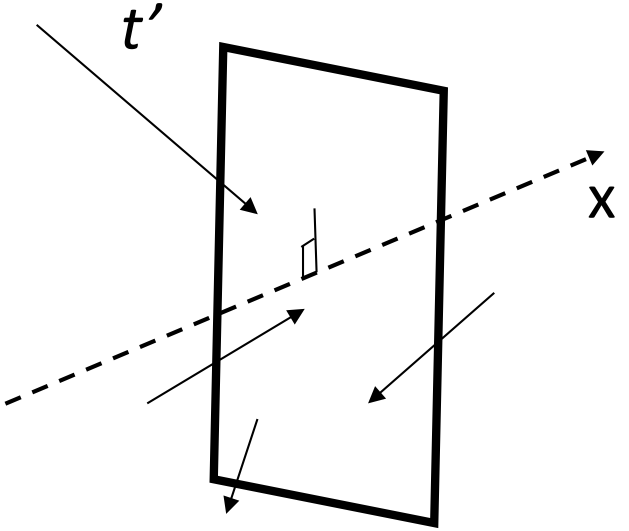
- La probabilité de présence d'une particule correspond à la concentration moyenne d'un grand nombre de particules : le système est **ergodique**.

- L'équation de diffusion est **irréversible** bien que le processus microscopique élémentaire soit **réversible**.

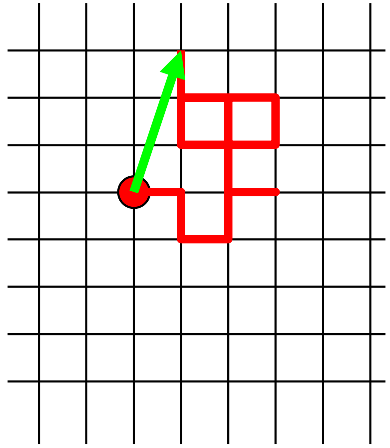
Irréversibilité de la diffusion

(Première) Loi de Fick : $\vec{J}_D = -D\vec{\nabla}C$

Equation de diffusion (deuxième loi de Fick) : $\dfrac{\partial C}{\partial t} - D\,\Delta C = 0$



Particules franchissant la surface pendant un temps *dt'* après un vol de durée *t'*



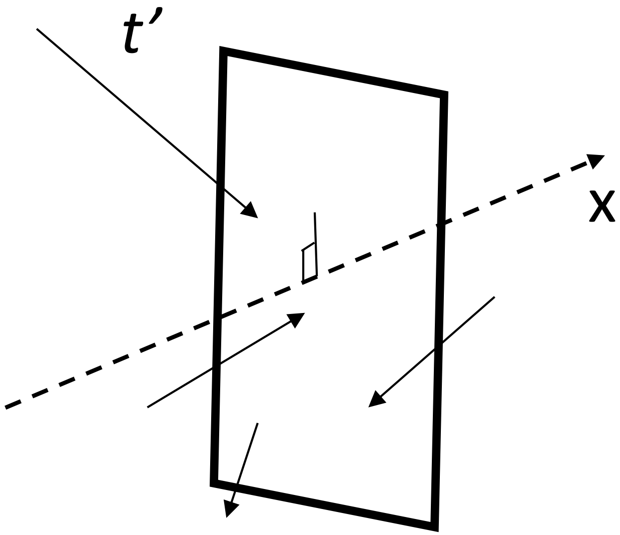
$$\vec{r}_N = \sum_{k=1}^{N} \vec{x}_k$$

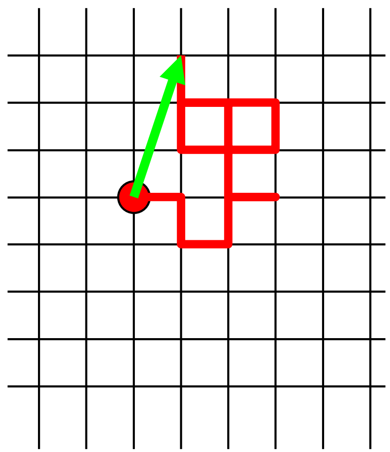
Où est l'irréversibilité ??

Irréversibilité de la diffusion

(Première) Loi de Fick : $\vec{J}_D = -D\vec{\nabla}C$

Equation de diffusion (deuxième loi de Fick) : $$\frac{\partial C}{\partial t} - D\,\Delta C = 0$$



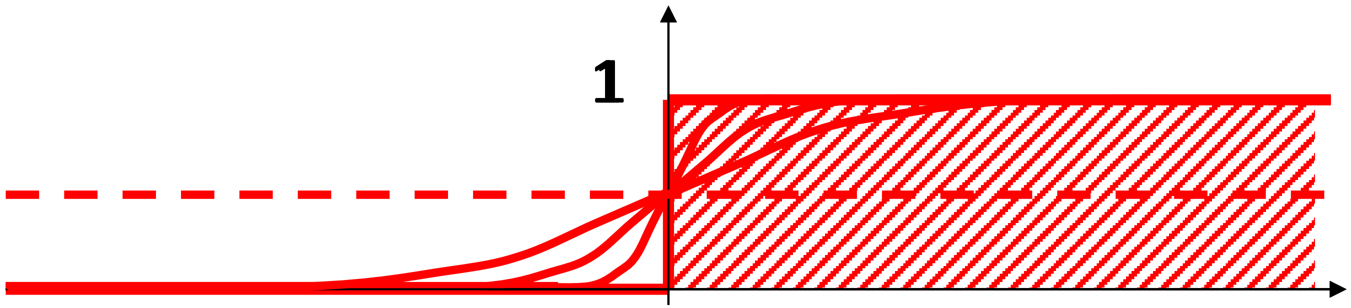


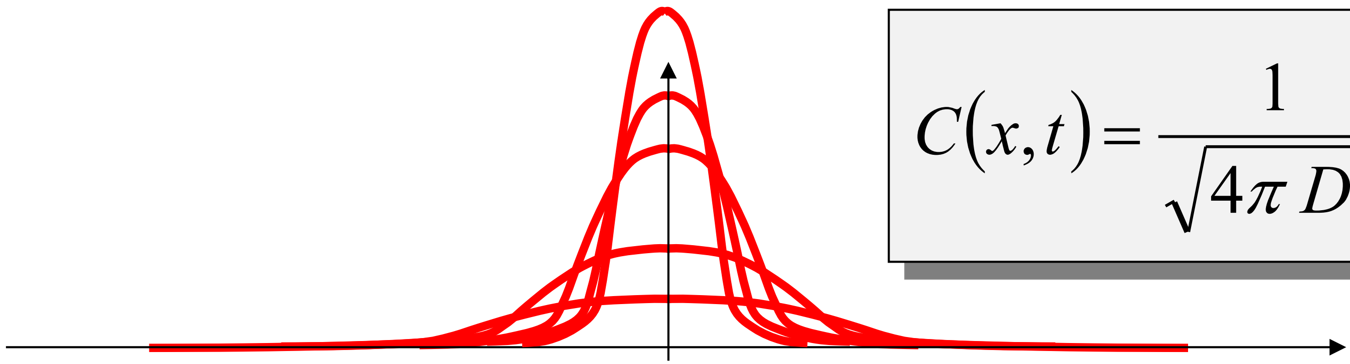
$$\vec{r}_N = \sum_{k=1}^{N} \vec{x}_k$$

Particules franchissant la surface pendant un temps *dt'* après un vol de durée *t'*

Où est l'irréversibilité ??

La vitesse infinie des particules





$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

Quel que soit le temps *t>0* et la position *x*, la probabilité de présence des particules est non nulle.

→ Les particules vont-elles à vitesse infinie ??

Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

MINES ParisTech

Marcel Filoche