



Étude détaillée du mouvement et de la stabilisation du front de précipitation lorsque deux réactifs diffusent l'un vers l'autre dans un gel

Jean Salvinien, Jean Jacques Moreau

► To cite this version:

Jean Salvinien, Jean Jacques Moreau. Étude détaillée du mouvement et de la stabilisation du front de précipitation lorsque deux réactifs diffusent l'un vers l'autre dans un gel. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1958, 55, pp.300-306. 10.1051/jcp/1958550300 . hal-01740587

HAL Id: hal-01740587

<https://hal.science/hal-01740587>

Submitted on 22 Mar 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.

ETUDE DÉTAILLÉE DU MOUVEMENT ET DE LA STABILISATION DU FRONT DE PRÉCIPITATION LORSQUE DEUX RÉACTIFS DIFFUSENT L'UN VERS L'AUTRE DANS UN GEL

par J. SALVINIEN et J.J. MOREAU

[Faculté des Sciences de Montpellier]

SOMMAIRE

Jusqu'ici, le problème de diffusion double avec précipitation n'a reçu que des solutions partielles. La présente étude a pour but d'en donner une solution beaucoup plus complète.

Introduction.

L'importance accrue des méthodes d'analyse immunochimique par diffusion pure ou accompagnée d'électrophorèse, l'extension possible de ces méthodes à d'autres domaines de la chimie, l'intérêt de l'étude des précipitations avec ou en l'absence de gel, invitent à approfondir plusieurs problèmes fondamentaux de diffusion avec précipitation.

Nous laisserons de côté le problème dit de *diffusion simple* car, en l'absence de complications telles que la formation de précipitations périodiques, on peut le considérer comme très approximativement résolu ⁽¹⁾ ⁽²⁾ (*).

Par contre, le problème de diffusion double n'a reçu jusqu'ici que des solutions partielles sur lesquelles nous reviendrons brièvement. Nous donnerons ensuite des solutions mathématiques plus détaillées qui seront confrontées avec les faits.

Dans ce qui suit, nous supposons que les conditions suivantes sont toujours réalisées :

Au temps $t = 0$, les réactifs R et R' partent respectivement de deux réservoirs limités, vers le champ de diffusion, par deux surfaces planes et parallèles A et A' (fig. 1). Ils progressent l'un vers l'autre dans un liquide ou un gel homogènes, dépourvus de réactif interne. Les concentrations C_0 et C'_0 de R et R' sur les bases de départ A et A' sont maintenues constantes pendant toute la durée de l'expérience.

Lors de la rencontre des réactifs, la réaction est immédiate et complète. Le précipité est considéré comme totalement insoluble, sauf dans la phase initiale de toute première précipitation où l'on peut éventuellement faire intervenir un produit de solubilité s très petit, car les flux opposés des réactifs qui se rencontrent sont alors eux-mêmes très faibles. Par la suite, ces flux deviennent beaucoup plus grands et s peut être négligé.

Dans ces conditions, lorsque le front de précipitation F s'est formé, il sépare le champ de diffusion en deux domaines. Le domaine situé entre A et F, renferme R à l'exclusion de R'. Le domaine situé entre A' et F, renferme R' à l'exclusion de R. Sur le front F lui-même, les concentrations de R et de R' sont nulles. Nous désignerons par C la concentration variable de R dans le premier domaine et par C' celle de R' dans le second domaine. Les surfaces d'équiconcentrations sont évidemment des plans parallèles à A et A'. Il s'agit donc de *diffusions planes unidimensionnelles* suivant la direction AA'.

Nous appliquerons l'équation différentielle de FICK, ce qui revient à admettre que les coefficients de diffusion D et D' des réactifs sont constants. Cette hypothèse ne peut être rigoureusement exacte car D et D' sont des fonctions lentement variables de C et de C'. En outre, l'un des réactifs est souvent astreint à traverser une zone de précipité dans laquelle son coefficient de diffusion est un peu modifié. Mais nous ne pouvons obtenir une représentation quantitative parfaite d'un phénomène aussi complexe que celui qui nous intéresse et les variations précédentes de D et D' sont le plus souvent négligeables devant d'autres causes possibles d'erreurs.

Lorsque R et R' se rencontrent, il apparaît une zone plane F, plus ou moins étroite, de *première précipitation*. Puis, après une période d'organisation, on voit se déplacer un front F' qui, en général, finit par se fixer sur une position stationnaire limite

(*) Une solution encore plus satisfaisante de ce problème est donnée à ce colloque par ROSA AUGUSTIN et SPIERS.

F_p correspondant à un double régime permanent de diffusion des deux réactifs. Nous appelons *front de régime permanent* cette position limite F_p de F . Au cours de précédentes études nous avons déterminé les positions de F_1 et de F_p mais nous n'avons pas recherché les conditions générales de stabilité du front, ni les lois de son évolution entre les positions F_1 et F_p . Le présent mémoire a précisément pour but de combler ces lacunes.

Dans les paragraphes suivants, nous exprimerons les concentrations en normalités.

Front de régime permanent.

Nous avons indiqué une méthode générale permettant de déterminer les fronts de régime permanent pour des systèmes de différentes configurations ⁽²⁾. Dans le cas particulièrement simple de la double diffusion unidimensionnelle, la position de F_p est fixée par la relation :

$$(1) \quad \frac{F_p A}{F_p A'} = \frac{D}{D'} \frac{C_0}{C'_0}$$

Zone de première précipitation

Pour la déterminer, il est nécessaire de faire appel à une hypothèse physique relative à la solubilité très faible du précipité.

S'il s'agit d'un précipité minéral, il est naturel d'employer la notion de produit de solubilité. Cette notion est étendue un peu arbitrairement au cas où le précipité se forme dans un gel. On sait que le seuil de précipitation est alors souvent plus élevé que dans l'eau. Mais on peut admettre que, si le rapport C/C' ne varie pas trop, le produit CC' est sensiblement constant au seuil de précipitation. Cette hypothèse revient à introduire un *produit apparent de solubilité* S , généralement plus élevé que le véritable produit de solubilité s mesuré en l'absence de gel.

Or, on peut montrer que, juste avant le début de la précipitation, aux points du gel où les deux réactifs viennent de s'interpénétrer légèrement, le produit très petit CC' présente un maximum M dans un plan F_M parallèle à Λ et Λ' . La position de F_M est indépendante du temps t et des concentrations à l'origine C_0 et C'_0 . C'est dans ce plan que doit normalement s'amorcer la précipitation. F_M se confond donc avec le front théorique F_1 de première précipitation. Le calcul ⁽³⁾ conduit à la relation très simple :

$$(2) \quad \frac{F_1 A}{F_1 A'} = \frac{D}{D'}$$

Il faut bien préciser que cette relation n'est valable que si l'on peut réellement faire appel à un produit apparent de solubilité.

Le maximum M est peu accusé. Il est d'autant plus aplati que les bases de départ A et A' sont plus éloignées et que les concentrations à l'origine C_0 et C'_0 sont plus faibles. Il en résulte que l'on observe la formation d'une zone de première précipitation dont l'épaisseur ϵ est une fonction croissante de la distance AA' et une fonction décroissante de C_0 et C'_0 . Par exemple, avec le système « SO_4Cu, Cl_2Ba , gel de gélatine à 10 % », pour $C_0 = C'_0 = N/10$ et $AA' = 4$ cm, on a obtenu $\epsilon = 0,093$ cm.

Dans beaucoup de cas, la position expérimentale de F_1 , milieu de la zone de première précipitation, coïncide sensiblement avec la position théorique prévue par l'équation (2). Pour un système donné, la coïncidence paraît d'autant meilleure que les réservoirs sont plus rapprochés et les concentrations C_0 et C'_0 plus élevées.

Cependant, on constate parfois de très nets écarts qui ne paraissent pas attribuables à l'absence d'un produit apparent de solubilité.

F_1 doit être fort sensible à tout engagement chimique préférentiel du gel sur l'un des réactifs. Par exemple, ClH a un coefficient de diffusion presque deux fois plus grand que celui de NO_3Ag . Or, avec ce système, on observe un front de première précipitation nettement plus proche du réservoir à ClH que du réservoir à NO_3Ag . L'écart entre F_1 théorique et F_1 expérimental est considérable. Nous l'attribuons à l'action bien connue de ClH sur la gélatine. A ce propos, nous jugeons très intéressante une étude comparative des positions de F pour des systèmes ne diffèrent que par la nature du milieu dans lequel s'effectue la diffusion : eau pure, gels de gélatine, de gélose, etc... La mesure des écarts doit permettre une étude quantitative des réactions entre les réactifs et le colloïde formant le gel.

Si, au lieu d'étudier la diffusion d'électrolytes ordinaires, on étudie celle des réactifs de l'immuno-chimie, la notion de produit de solubilité ne peut plus être conservée. La précipitation doit s'amorcer en des points où les concentrations C et C' , exprimées en équivalents-gramme, sont égales (point d'équivalence). Il est facile de montrer que, dans ce cas, la position du front F_1 est déterminée par la relation

$$(3) \quad \frac{F_1 A}{F_1 A'} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D'}}$$

Étude de la stabilité du front.

L'un de nous ⁽³⁾ avait fait remarquer que si les concentrations à l'origine C_0 et C'_0 sont égales, les fronts F_p et F_1 coïncident. (formules 1 et 2) Par

conséquent, le front doit s'épaissir sur place, sans se déplacer. Cette prévision paraît souvent vérifiée par l'expérience quand les réservoirs sont peu éloignés et les coefficients de diffusion pas trop différents l'un de l'autre. Mais, dans le cas contraire, on peut observer une sorte de va et vient du front. C'est une des raisons pour lesquelles il nous a paru nécessaire de faire une étude serrée des conditions de stabilité du front.

Posons $AA' = a$.

Pour un point M quelconque de la droite AA' (fig. 1) nous poserons :

$$AM = x \quad A'M = x'.$$

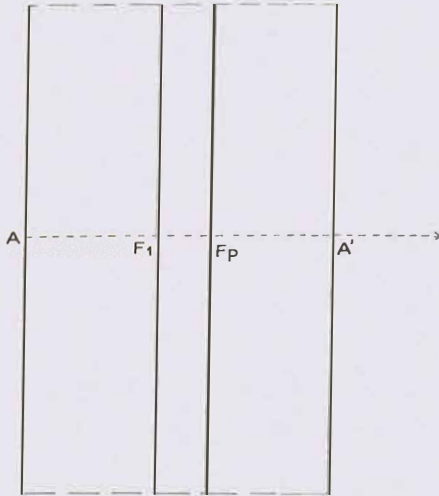


Fig. 1.

On a évidemment :

$$x + x' = a.$$

A gauche du front F, la concentration $C(x, t)$ du réactif R vérifie l'équation de Fick :

$$(4) \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

dans la région FA' , la concentration $C'(x', t)$ du réactif R' vérifie la relation similaire :

$$(4') \quad D' \frac{\partial^2 C'}{\partial x'^2} = \frac{\partial C'}{\partial t}.$$

Sur le front F lui-même, nous écrivons l'égalité des flux et la nullité des concentrations :

$$(5) \quad D \frac{\partial C}{\partial x} = D' \frac{\partial C'}{\partial x'} \quad \text{et} \quad (6) \quad C = C' = 0.$$

Les conditions aux limites en A et A' sont :

$$(7) \quad C(0, t) = C_0 \quad \text{et} \quad (8) \quad C'(0, t) = C'_0 \quad (5) \text{ sera donc vérifiée quelque soit } t \text{ si}$$

Pour résoudre le problème, nous nous reportons à la solution réduite du problème du mur. Pour cela, nous considérons la fonction $\gamma(\xi, \theta)$ satisfaisant à

$$(9) \quad \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2} = \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} \quad \text{pour} \quad 0 \leq \xi \leq 1$$

avec $\gamma(\xi, 0) = 0$ quelque soit ξ .

$$\gamma(0, \theta) = 1 \quad \text{et} \quad \gamma(1, \theta) = 0, \text{ quelque soit } \theta.$$

γ est une fonction numérique bien définie dont on peut construire divers développements utilisables pour le calcul.

Recherchons alors une solution à front fixe. Posons $AF = f$, $A'F = f'$, avec $f + f' = a$.

Si la solution cherchée existe, la concentration $C(x, t)$ sur AF est solution d'un problème du mur et peut s'exprimer au moyen de la fonction $\gamma(\xi, \theta)$ définie ci-dessus.

Posons

$$\xi = \alpha x, \quad \text{et} \quad \theta = \beta t.$$

La fonction $C(x, t) = k\gamma(\alpha x, \beta t)$ donne

$$(10) \quad \frac{\partial C}{\partial x} = k\alpha \frac{\partial \gamma}{\partial \xi} \quad \text{puis} \quad (11) \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = k\alpha^2 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2}$$

et

$$(12) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = k\beta \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}.$$

d'où, d'après (9),

$$(13) \quad \frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial C}{\partial t}$$

C vérifie donc (4) si $\beta/\alpha^2 = D$, et (7) si $k = C_0$. L'équation (6) est vérifiée si

$$C(f, t) = k\gamma(\alpha f, \beta t) = 0$$

quelque soit t , c'est-à-dire si $\alpha f = 1$.

En résumé, on doit avoir

$$(14) \quad k = C_0 \quad \alpha = \frac{1}{f} \quad \beta = D\alpha^2 = \frac{D}{f^2}.$$

On aurait de même, avec le réactif R'

$$(15) \quad k' = C'_0 \quad \alpha' = \frac{1}{f'} \quad \beta' = \frac{D'}{f'^2},$$

pour vérifier les conditions (4') (6) et (8).

Reste à assurer la condition (5). Or, sur F, nous avons

$$(16) \quad D \frac{\partial C}{\partial x} = D k \alpha \frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(1, \beta t)$$

$$(17) \quad D' \frac{\partial C'}{\partial x'} = D' k' \alpha' \frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(1, \beta' t).$$

$$(18) \quad Dk\alpha = D'k'\alpha' \quad \text{et} \quad \beta = \beta'.$$

Réciproquement, toute solution de l'ensemble des relations (14) (15) et (18) fournit une solution à *front fixe* du problème initial.

Les solutions de (14) et (15) vérifieront bien (18) si

$$(19) \quad \frac{DC_\omega}{f} = \frac{D'C'_\omega}{f'} \quad \text{et} \quad \frac{D}{f^2} = \frac{D'}{f'^2} \quad \text{ou} \quad \frac{f'}{f} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D'}} = \frac{DC_\omega}{D'C'_\omega}$$

Il en résulte que la condition nécessaire et suffisante pour obtenir la fixité du front est :

$$(20) \quad C_\omega\sqrt{D} = C'_\omega\sqrt{D'}$$

Toutefois, la condition (2), qui situe le front de première précipitation par la considération d'un produit de solubilité, ne permet pas d'espérer la fixité absolue du front dès son apparition.

Par contre, la condition (3), concernant l'immuno-chimie, est compatible avec l'analyse précédente.

Déplacement du front

Dès que les concentrations ont atteint dans le domaine des valeurs suffisantes pour que le produit de solubilité s soit négligeable devant elles, le phénomène est régi par les équations suivantes, admises jusqu'à présent par tous les auteurs ayant étudié des problèmes analogues.

Soit

$$\overline{AF} = X(t)$$

l'abscisse du front F à l'instant t . Sur AF, c'est-à-dire pour $0 < x < X(t)$, la concentration $C(x, t)$ vérifie pour tout t l'équation de Fick

$$(21) \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

De même sur FA', c'est-à-dire pour $X(t) < x < a$

$$(22) \quad D' \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} = \frac{\partial C'}{\partial t}$$

Pour $t = 0$, on a la *condition initiale* :

$$(23) \quad C(x, 0) = C'(x, 0) = 0$$

Dans les tranches extrêmes A et A' on a les *conditions aux limites*

$$(24) \quad C(0, t) = C_\omega$$

$$(25) \quad C'(a, t) = C'_\omega$$

pour tout t .

On a enfin les *conditions au front de réaction*, pour $x = X(t)$:

$$(26) \quad C(X, t) = C'(X, t) = 0$$

avec l'égalité des flux des deux réactifs :

$$(27) \quad D \frac{\partial C}{\partial x}(X, t) = -D' \frac{\partial C'}{\partial x}(X, t)$$

Ce problème d'intégration de deux équations aux dérivées partielles différentes (21) et (22) avec des conditions de raccordement sur une frontière inconnue $x = X(t)$ est à priori d'une grande difficulté. Mentionnons d'abord un cas particulier où une solution rigoureuse est possible.

Cas où D et D' sont égaux.

Si, dans ce cas, on définit une fonction $K(x, t)$ par :

$$K(x, t) = \begin{cases} C(x, t) & \text{lorsque } 0 < x < X(t) \\ -C'(x, t) & \text{— } X(t) < x < a \end{cases}$$

On voit que cette fonction vérifie pour tout x la même équation aux dérivées partielles (21). Les conditions (26) et (27) montrent qu'elle est continue sur le front F ainsi que ses dérivées partielles premières. C'est donc une solution régulière de (21) satisfaisant aux conditions initiales et aux limites

$$K(x, 0) = 0 \quad \text{pour } 0 < x < a$$

$$K(0, t) = C_\omega \quad \text{pour } t > 0$$

$$K(a, t) = -C'_\omega$$

La recherche de K constitue donc un classique *problème du mur*.

Nous désignerons par $\gamma(\xi, 0)$ la *solution réduite du problème du mur*, c'est-à-dire la fonction définie pour

$$0 < \xi < 1, \quad 0 \geq 0$$

et vérifiant dans ce domaine l'équation aux dérivées partielles

$$(28) \quad \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \xi^2} = \frac{\partial \gamma}{\partial \theta}$$

avec les conditions à la frontière.

$$(29) \quad \gamma(\xi, 0) = 0$$

$$(30) \quad \gamma(0, 0) = 1$$

$$(31) \quad \gamma(1, 0) = 0$$

On connaît pour cette fonction les développements classiques :

$$(32) \quad \gamma(\xi, 0) = 1 - \xi - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2}{k\pi} e^{-k^2\pi^2\theta} \sin k\pi\xi$$

de calcul numérique commode si θ est assez grand et

$$\gamma(\xi, \theta) = \operatorname{erfc} \frac{\xi}{2\sqrt{\theta}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\operatorname{erfc} \frac{2n + \xi}{2\sqrt{\theta}} - \operatorname{erfc} \frac{2n - \xi}{2\sqrt{\theta}} \right) \quad (33)$$

avec la notation classique

$$\operatorname{erfc} u = 1 - \operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-t^2} dt$$

Au point de vue du calcul numérique cette dernière série est préférable à la première lorsque θ est petit. On trouve alors facilement la fonction K cherchée sous la forme

$$K(x, t) = C_0 \gamma \left(\frac{x}{a}, \frac{Dt}{a^2} \right) - C_0' \gamma \left(\frac{a-x}{a}, \frac{Dt}{a^2} \right)$$

Pour chaque valeur de t , l'abscisse X du front F s'obtient comme solution de l'équation

$$K(X, t) = 0$$

Cas général: D et D' sont différents.

Nous devons nous contenter alors d'une *solution approchée* (qui fournirait au besoin le premier stade d'une méthode d'approximations successives), suffisante pour les besoins présents si le front se déplace assez peu (déplacement total inférieur à $\frac{a}{4}$ pour fixer les idées).

Traçons, pour une valeur de t , la courbe représentative des variations de C et C' en fonction de

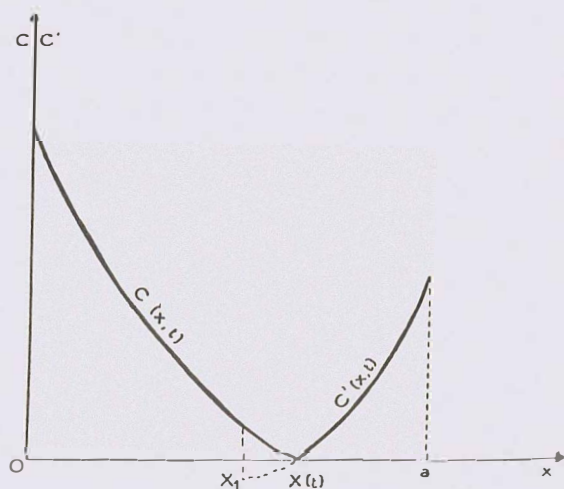


Fig. 2.

x (fig. 2). Si $X(t)$ ne s'éloigne pas trop d'une valeur fixe X_1 , on pourra, entre X et X_1 remplacer les

deux courbes par leurs tangentes aux points d'abscisse X_1 (l'une d'entre elles est ainsi prolongée en dessous de l'axe des x)

Si on pose

$$X(t) - X_1 = h(t)$$

Les conditions (1-6) sont ainsi remplacées par

$$C(X_1, t) + h \frac{\partial C}{\partial x}(X_1, t) = 0$$

$$C'(X_1, t) + h \frac{\partial C'}{\partial x}(X_1, t) = 0$$

c'est-à-dire

$$\frac{C'(X_1, t)}{\frac{\partial C'}{\partial x}(X_1, t)} = \frac{C(X_1, t)}{\frac{\partial C}{\partial x}(X_1, t)} = -h(t) \quad (34)$$

De même on remplace (27) par

$$D \frac{\partial C}{\partial x}(X_1, t) = -D' \frac{\partial C'}{\partial x}(X_1, t) \quad (35)$$

On est désormais ramené à un problème à *frontières fixes*: trouver les deux fonctions $C(x, t)$, définie pour $0 \leq x \leq X_1$, et $C'(x, t)$, définie pour $X_1 \leq x \leq a$ et vérifiant respectivement dans ces domaines les équations de Fick (21) et (22), avec les conditions initiales et aux limites (23), (24) (25) et, au point de raccord fixe F_1 , les conditions approchées (34) et (35).

Ce problème peut se traiter de diverses manières, conduisant à des séries plus ou moins commodes selon les cas, pour toute valeur de la constante X_1 . Les calculs sont assez compliqués et nous nous bornerons à prendre pour X_1 la valeur particulière

$$X_0 = \overline{AF_0}$$

F_0 étant le point qui divise le segment AA' dans le rapport $\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D'}}$, c'est-à-dire

$$X_0 = \frac{a\sqrt{D}}{\sqrt{D} + \sqrt{D'}} = \frac{a}{1 + \sqrt{\delta}}$$

(on pose ici $\frac{D'}{D} = \delta$)

La suite montrera que cette valeur particulière, outre les simplifications considérables qu'elle apporte au calcul a bien l'ordre de grandeur voulu pour assurer la validité de l'approximation.

On vérifiera sans peine que, γ désignant toujours la solution réduite du problème du mur, toutes les

conditions posées sont remplies en prenant

$$C(x, t) = C_0 \gamma \left(\frac{x}{2X_0}, \frac{Dt}{4X_0^2} \right) + \left(C_0 \frac{\sqrt{D'} - \sqrt{D}}{\sqrt{D'} + \sqrt{D}} - 2C_0' \frac{D'}{D + \sqrt{DD'}} \right) \gamma \left(1 - \frac{x}{2X_0}, \frac{Dt}{4X_0^2} \right)$$

$$C'(x, t) = C_0' \gamma \left(\frac{a-x}{2X_0'}, \frac{D't}{4X_0'^2} \right) + \left(C_0' \frac{\sqrt{D} - \sqrt{D'}}{\sqrt{D} + \sqrt{D'}} - 2C_0 \frac{D}{D' + \sqrt{DD'}} \right) \gamma \left(1 - \frac{a-x}{2X_0'}, \frac{D't}{4X_0'^2} \right)$$

où on pose par symétrie

$$X_0' = a - X_0$$

On en tire la position du front par les équations (34)

$$(36) \quad h(t) = \frac{2a\sqrt{DD'}}{\sqrt{D'} + \sqrt{D}} \frac{C_0'\sqrt{D'} - C_0\sqrt{D}}{C_0'D' + C_0D} \frac{\gamma(\frac{1}{2}, 0)}{\frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(\frac{1}{2}, 0)}$$

où

$$0 = \frac{(\sqrt{D} + \sqrt{D'})^2 t}{4a^2}$$

On peut dresser une fois pour toute une table de la fonction numérique

$$\psi(0) = 2 \frac{\gamma(\frac{1}{2}, 0)}{\frac{\partial \gamma}{\partial \xi}(\frac{1}{2}, 0)}$$

Les séries (32) ou (33) permettent d'en obtenir des expressions approchées

$$\psi(0) = 2\sqrt{\pi} e^{\frac{1}{160}} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{4\sqrt{0}} \right)$$

valable pour

$$0 < \frac{1}{8}$$

et

$$\psi(0) = 1 - \frac{4}{\pi} e^{-\pi^2 0} + 2e^{-4\pi^2 0}$$

valable pour

$$0 > \frac{1}{8}$$

A partir de là on retrouve notamment la position asymptotique F_p du front, qui divise AA' dans le rapport $\frac{C_0 D}{C_0' D'}$. La loi de déplacement de front F au cours du temps, donnée par la formule (36), peut dès lors se résumer sous la forme

$$\overline{F_0 F} = \overline{F_0 F_p} \psi(0)$$

Parmi les conclusions qu'on peut tirer de cette étude, la connaissance de la loi selon laquelle F s'approche de la position asymptotique F_p nous paraît particulièrement précieuse pour discuter et améliorer les déterminations quantitatives basées sur le pointé de F_p . Expérimentalement en effet, divers phénomènes parasites interdisent de laisser la précipitation se poursuivre trop longtemps : accumulation de précipité dans la zone finale balayée par F , ce qui perturbe la diffusion, ou encore, dans certains montages, dessiccation du gel. On pourra désormais écarter l'expérience en évaluant la correction que cela implique.

Appareillage

Les études expérimentales sont faites à l'aide de deux montages fort simples.

1° Un montage, permettant des mesures rapides mais grossières, des photographies à des temps différents et une facile observation microscopique, est réalisé à l'aide de plaques de verre photographique sur lesquelles on coule un gel d'épaisseur bien uniforme. Dans ce gel, on découpe des réservoirs rectangulaires allongés et parallèles destinés à recevoir les réactifs R et R' . Ceux-ci sont régulièrement renouvelés et l'ensemble est placé à l'abri de l'air dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau pour éviter le dessèchement du gel, et maintenu à température constante. Une fois séchées, après diffusion, les plaques peuvent être passées au comparateur.

Ce type de montage permet de faire de bons dégrossissements en multipliant les systèmes étudiés. Il permet aussi des vérifications approximatives d'expériences réalisées d'une façon beaucoup plus précise.

2° Le montage précis comporte un tube de verre bien calibré dont la longueur peut varier entre 4 et 8 cm. Ce tube horizontal, contenant le gel, est relié à deux réservoirs de grande capacité renfermant R et R' . L'agitation de ces réactifs est assurée par un dégagement très lent de bulles d'air. L'ensemble est fixé sur la platine d'un comparateur dont la lunette permet de viser les fronts du précipité dont la position peut être connue au 1/100 de mm près. La précision n'est d'ailleurs pas limitée par l'appareil de mesure, mais par la plus ou moins grande netteté du front.

Résultats expérimentaux

Ils vérifient souvent d'une façon convenable les prévisions théoriques. Il est bon d'éviter, autant

que possible, les systèmes donnant des complications. Nous avons beaucoup utilisé, comme réactifs, des sulfates solubles diffusant contre du chlorure de baryum.

Nous constatons parfois, lors de l'évolution de la diffusion, un dépassement du front limite théorique F_p .

Parmi les causes d'erreur inévitables, nous signalons le gonflement du gel par les sels, qui provoque la formation de ménisques convexes aux extrémités du tube.

A des fins de comparaison, nous voulons faire un montage permettant d'étudier la diffusion double dans l'eau pure enfermée dans un tube capillaire.

L'ensemble de nos résultats, déjà important, justifie une publication ultérieure.

Conclusion

Nous avons construit un cadre idéal, en partant d'hypothèses simples, dans un domaine où les cas particuliers abondent (retards à la précipitation, solubilité du précipité dans l'un des réactifs, protection de ce précipité par le gel, etc...). Il ne faut donc pas s'attendre à ce que tous les systèmes observés entrent exactement dans ce cadre.

Mais, précisément, l'un des gros intérêts de la

question est de rechercher et d'interpréter pour chaque système étudié, les écarts entre les résultats des mesures et les lois que nous venons d'indiquer.

De toute façon, nous pensons que notre travail doit contribuer à rendre plus quantitatives les méthodes d'analyse par diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. STEPHAN. — *Wiener Sitz.*, 1878, 77, 371.
- (2) SALVINIEN, MOREAU et GAUFRES. — *J. Chim. Phys.*, 1953, 50, 1.
- (3) SALVINIEN et GAUFRES. — *C. R.*, 1954, 238, 798.

DISCUSSION

A. Adamson. — Savez-vous si des expériences semblables aux vôtres ont été faites avec des corps réagissant pour former un produit *soluble*? On pourrait, par exemple, prendre un acide et une base, ou un ion métallique et un agent complexant. Si ce produit est très stable, la réaction se ferait dans un seul sens et l'on éliminerait la complication possible due à la formation de précipité.

J. Salvinien. — On a effectivement fait des expériences de ce genre, mais en diffusion simple (méthode de l'indicateur). Il serait intéressant de les faire en diffusion double, comme le suggère M. Adamson.