



HAL
open science

Problème de diffusion double avec épuisement des réservoirs

Jean Salvinien, Jean Jacques Moreau

► **To cite this version:**

Jean Salvinien, Jean Jacques Moreau. Problème de diffusion double avec épuisement des réservoirs. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1960, 57, pp.518-523. 10.1051/jcp/1960570518 . hal-01740611

HAL Id: hal-01740611

<https://hal.science/hal-01740611>

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.

— PROBLÈME DE DIFFUSION DOUBLE AVEC ÉPUISEMENT DES RÉSERVOIRS,

par JEAN SALVINIEN et JEAN-JACQUES MOREAU.

[Faculté des Sciences de Montpellier].

SOMMAIRE

Les immunochimistes qui utilisent la méthode analytique de diffusion double d'OUCIERLON ne peuvent généralement pas assurer la constance des concentrations des réactifs sur leurs bases de départ. C'est pourquoi nous donnons la solution mathématique d'un problème de diffusion double accompagnée de l'épuisement progressif des réservoirs en réactifs R et R'. Nous avons dû nous limiter au cas où les coefficients de diffusion de ces réactifs sont égaux.

I. — Introduction.

Lors du colloque international sur la « Diffusion dans les Liquides et dans les Gels » (Paris, 1957)⁽¹⁾, nous avons donné la solution d'un problème de diffusion double lorsque les concentrations C_0 et C'_0 des réactifs R et R' sont maintenues constantes sur les bases de départ. Mais dans beaucoup de cas, les immunochimistes ne peuvent assurer cette constante des concentrations: la diffusion a pour effet d'épuiser progressivement les réservoirs en réactifs. En outre les réactifs immunochimiques sont fréquemment incorporés à des gels qui empêchent les agitations mécaniques ou la convection thermique. C'est pourquoi nous avons étudié le problème suivant:

Dans une colonne de gel cylindrique indéfinie, on laisse diffuser l'un vers l'autre deux réactifs R et R' à partir de deux sections transversales AOB et A'O'B' (fig. 1). La description du phénomène ne fait intervenir qu'une coordonnée d'espace: une tranche

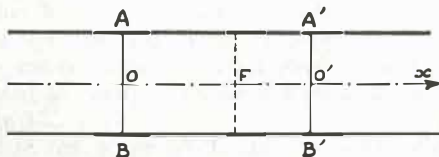


Fig. 1.

quelconque de la colonne est repérée par son abscisse x , comptée algébriquement selon l'axe de la colonne, en prenant O comme origine.

Soit

$$OO' = a > 0$$

Au temps initial $t = 0$, la portion $(0, a)$ de la colonne de gel est vide de tout réactif; la colonne demi-infinie $(-\infty, 0)$ renferme le réactif R à la concentration uniforme C_0 , tandis que la colonne $(a, +\infty)$ renferme le réactif R' à la concentration uniforme C'_0 .

Les réactifs diffusent l'un vers l'autre et forment une *front F de précipitation* dont nous nous proposons d'étudier l'évolution au cours du temps. Pour résoudre le problème nous devons supposer que les coefficients de diffusion D et D' de R et R' sont égaux: de $-\infty$ à $+\infty$ le milieu offre un coefficient de diffusion uniforme D pour les deux réactifs.

Les concentrations $C(x, t)$ et $C'(x, t)$ de R et R' sont exprimées en équivalents chimiques par unité de volume.

La rigidité du gel est supposée suffisante pour éviter tout risque d'agitation mécanique ou de convection thermique au cours de la diffusion.

II. — Énoncé du problème mathématique.

Conditions initiales (pour $t = 0$):

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{si } -\infty < x < 0 \\ 0 & \text{si } 0 < x < +\infty \end{cases} \quad (1)$$

$$C'(x, 0) = \begin{cases} 0 & \text{si } -\infty < x < a \\ C'_0 & \text{si } a < x < +\infty \end{cases} \quad (2)$$

Dans la suite du temps, R et R' diffusent l'un vers l'autre et donnent un front de précipitation F dont la position varie avec t . Posons:

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

Comme dans tous les problèmes de diffusion avec front de réaction, les deux réactifs se combinant de façon totale aussitôt arrivés en contact, nous écrivons,

sur le front F, la nullité des concentrations :

$$C(X, t) = C'(X, t) = 0 \quad (5)$$

et l'égalité des débits de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial x}(X, t) = -\frac{\partial C'}{\partial x}(X, t) \quad (6)$$

Enfin les fonctions $C(x, t)$ et $C'(x, t)$ satisfont pour tout $t > 0$ la même équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

Naturellement C est nul pour $x > X$ et C' est nul pour $x < X$: le front F sépare deux régions dans chacune desquelles l'un des réactifs est seul présent.

III. — Solution.

Définissons une nouvelle fonction inconnue K par :

$$K(x, t) = \begin{cases} C(x, t) & \text{si } -\infty < x < X(t) \\ -C'(x, t) & \text{si } X(t) < x < +\infty \end{cases} \quad (8)$$

D'après (5) et (6) cette fonction est continue ainsi que ses dérivées premières pour $x = X(t)$: c'est donc une solution régulière pour tout x et tout $t > 0$ de l'équation de Fick

$$\frac{\partial K}{\partial t} = D \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} \quad (9)$$

Et les conditions initiales (1), (2), (3), (4) donnent pour K

$$K(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{si } -\infty < x < 0 \\ 0 & \text{si } 0 < x < a \\ -C'_0 & \text{si } a < x < +\infty \end{cases} \quad (10)$$

Il résulte de la théorie générale de l'équation de diffusion que cet ensemble de conditions détermine K de manière unique; on vérifie facilement que la solution est :

$$K(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{C'_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{a-x}{2\sqrt{Dt}} \quad (11)$$

où la notation *erfc* désigne le complément à l'unité, $1 - \operatorname{erf}$, de l'intégrale des erreurs :

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv \quad (12)$$

L'abscisse $X(t)$ du front F est, pour chaque t , la racine de l'équation :

$$K(X, t) = 0 \quad (13)$$

(racine unique car K est, pour chaque t , fonction

décroissante de x), soit encore :

$$\frac{\operatorname{erfc} \frac{a-X}{2\sqrt{Dt}}}{\operatorname{erfc} \frac{X}{2\sqrt{Dt}}} = \frac{C_0}{C'_0} = z \quad (14)$$

IV. — Étude de l'évolution du front.

Notons d'abord le cas particulier $C_0 = C'_0$: une évidente symétrie (échange de x et de $a-x$) montre que le front se forme en $X = \frac{a}{2}$, milieu de $\bullet O'$, et reste fixe pour tout t .

4.1. Position et vitesse du front pour $t = 0$.

Ce cas écarté, on peut toujours choisir les notations pour que

$$C_0 > C'_0 \quad \text{d'où} \quad z > 1$$

Posons :

$$X(t) = \frac{a}{2} + y(t) \quad (15)$$

L'équation (14) s'écrit :

$$\frac{\operatorname{erfc} \frac{\frac{a}{2} - y}{2\sqrt{Dt}}}{\operatorname{erfc} \frac{\frac{a}{2} + y}{2\sqrt{Dt}}} = z \quad (16)$$

On sait que si u est grand, *erfc* u est très petit et équivalent à :

$$\frac{1}{u\sqrt{\pi}} e^{-u^2}$$

Donc si t tend vers zéro, on pourra dans (16) remplacer les *erfc* par leurs équivalents soit, toutes réductions faites :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1 + \frac{2y}{a} \frac{ay}{e^{2Dt}}}{1 - \frac{2y}{a}} = z \quad (17)$$

ou, en passant aux logarithmes :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{ay(t)}{2Dt} + \operatorname{Log} \frac{1 + \frac{2y}{a}}{1 - \frac{2y}{a}} \right] = \operatorname{Log} z \quad (18)$$

Cette limite ne peut avoir la valeur finie $\operatorname{Log} z$ que si $y(t)$ tend vers zéro : donc le front initial apparaît nécessairement en $x = \frac{a}{2}$, milieu de OO' .

On voit de plus que :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{ay(t)}{2Dt} = \text{Log } z \quad (19)$$

c'est-à-dire :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{y}{t} = \frac{2D}{a} \text{Log } z \quad (20)$$

qui montre que la *vitesse initiale* du front est :

$$v_0 = \frac{2D}{a} \text{Log } z \quad (21)$$

Elle est positive puisque $z > 1$: comme on pouvait le prévoir, le front se déplace vers le réservoir où la concentration est la plus faible.

On obtient encore d'emblée les renseignements suivants :

4.2. Marche du phénomène.

Partant de $x = a/2$ le front se déplace dans le sens OO' en se ralentissant progressivement.

Temps de passage au point $x = a$.

Le front F atteint la frontière initiale du réactif R' ($x = a$) à l'instant t_a tel que l'on ait :

$$K(a, t_a) = 0 \quad (22)$$

C'est-à-dire, d'après (11) :

$$\frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{a}{2\sqrt{Dt_a}} - \frac{C_0'}{2} = 0$$

ou

$$\operatorname{erfc} \frac{a}{2\sqrt{Dt_a}} = \frac{1}{z} \quad (23)$$

A l'aide d'une table des *erf* on peut ainsi calculer t_a connaissant C_0 , C_0' , D et a .

Vitesse du front à l'instant t .

$X(t)$ étant défini par :

$$K[X(t), t] = 0 \quad (24)$$

on obtient en dérivant :

$$\frac{\partial K}{\partial x} X'(t) + \frac{\partial K}{\partial t} = 0$$

D'où la vitesse du front à l'instant t :

$$X'(t) = - \left(\frac{\partial K}{\partial t} \right)_{x=X} = -D \left(\frac{\partial^2 K}{\partial x^2} \right)_{x=X} \quad (25)$$

la seconde expression de $X'(t)$ résultant de la formule (9).

Remplaçons les dérivés $\partial K/\partial t$ et $\partial K/\partial x$ par leurs

valeurs tirées de la formule (11). Après simplification il vient :

$$X'(t) = \frac{1}{2t} \frac{C_0 X - C_0' (a - X) e^{\frac{2aX - a^2}{4Dt}}}{C_0 + C_0' e^{\frac{2aX - a^2}{4Dt}}} \quad (26)$$

En particulier, la vitesse du front à son passage par $x = a$ est :

$$X'(t_a) = \frac{1}{2t_a} \frac{C_0 a}{C_0 + C_0' e^{\frac{a^2}{4Dt_a}}} = \frac{a}{2L_a} \frac{z}{z + e^{\frac{a^2}{4Dt_a}}} \quad (27)$$

Densité du précipité.

Le débit (par unité de surface) du réactif R sur le front est égal à $-D \frac{\partial K}{\partial x}$. La densité ρ du précipité exprimée en équivalents par unité de volume, s'obtient en divisant ce débit par la vitesse du front. On obtient :

$$\rho = D \left(\frac{\frac{\partial K}{\partial x}}{\frac{\partial K}{\partial t}} \right)_{x=X} = \left(\frac{\frac{\partial K}{\partial x}}{\frac{\partial^2 K}{\partial x^2}} \right)_{x=X} \quad (28)$$

En résumé, le déplacement du front F est représenté par la courbe de la figure 2 où le temps est porté en abscisses et $X(t)$ en ordonnées. Les vitesses pour

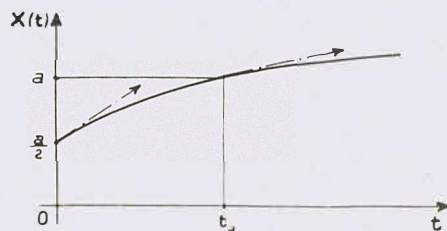


Fig. 2.

$t = 0$ et $t = t_a$ sont les coefficients angulaires des tangentes correspondantes.

Une étude plus approfondie va nous permettre d'obtenir toutes les précisions numériques souhaitables et de définir la loi asymptotique (pour t grand) du mouvement du front.

V. — Étude paramétrique de la loi $x = X(t)$. Allure asymptotique de $X(t)$.

5.1. Représentation paramétrique de la courbe $x = X(t)$.

La solution de l'équation $K(X, t) = 0$ qui définit $X(t)$ n'étant pas exprimable par des fonctions clas-

siques tabulées, nous construisons la courbe

$$x = X(t)$$

par une représentation paramétrique.

Posons :

$$\frac{X}{2\sqrt{Dt}} = U \quad \text{et} \quad \frac{a-X}{2\sqrt{Dt}} = U', \quad (29)$$

ce qui donne :

$$X = \frac{aU}{U+U'}, \quad \text{et} \quad t = \frac{a^2}{4D} \frac{1}{(U+U')^2} \quad (30)$$

L'équation (9) s'écrit alors :

$$\operatorname{erfc} U' = z \operatorname{erfc} U. \quad (31)$$

Si l'on pose :

$$\operatorname{erfc} U = s \quad (32)$$

on a donc :

$$\begin{cases} U = \operatorname{erfc}^{-1} s \\ U' = \operatorname{erfc}^{-1} zs \end{cases} \quad (33)$$

la notation erfc^{-1} représentant la fonction inverse de erfc .

On obtient alors la représentation paramétrique suivante de la courbe $x = X(t)$.

$$\begin{aligned} \tau = X(t) &= a \frac{\operatorname{erfc}^{-1} s}{\operatorname{erfc}^{-1} s + \operatorname{erfc}^{-1} zs} \\ t &= \frac{a^2}{4D} \frac{1}{(\operatorname{erfc}^{-1} s + \operatorname{erfc}^{-1} zs)^2} \end{aligned} \quad (34)$$

Si l'on construit (fig. 3) les courbes représentatives de $\operatorname{erfc}^{-1} s$ et $\operatorname{erfc}^{-1} zs$ en supposant toujours $x > 1$ on voit que la somme :

$$\operatorname{erfc}^{-1} s + \operatorname{erfc}^{-1} zs = S$$

s'annule pour $s = \sigma$, nombre compris entre $\frac{1}{x}$ et 1.

Lorsque s croît de 0 à σ , la somme S décroît de $+\infty$ à 0. Donc

$$t = \frac{a^2}{4D} \frac{1}{S^2}$$

croît de 0 à $+\infty$. Le phénomène qui nous concerne est alors *entièrement décrit*. Les variations de s hors de cet intervalle ne nous intéressent pas pour la présente étude.

5.2. *Allure asymptotique de $X(t)$ lorsque t tend vers $+\infty$.*

Les formules (34) donnent

$$\frac{X}{\sqrt{t}} = \frac{a \operatorname{erfc}^{-1} s}{S} \frac{2S\sqrt{D}}{a} = 2\sqrt{D} \operatorname{erfc}^{-1} s \quad (35)$$

Si s tend vers σ , t tend vers $+\infty$ et X/\sqrt{t} tend vers la valeur finie $2\sqrt{D} \operatorname{erfc}^{-1} \sigma$. Donc X tend vers $+\infty$ en même temps que t et l'on a :

$$X(t) \sim 2\sqrt{Dt} \operatorname{erfc}^{-1} \sigma \quad (36)$$

La loi du déplacement du front est donc asymptotiquement parabolique.

Il est d'ailleurs possible d'obtenir des développements asymptotiques plus précis.

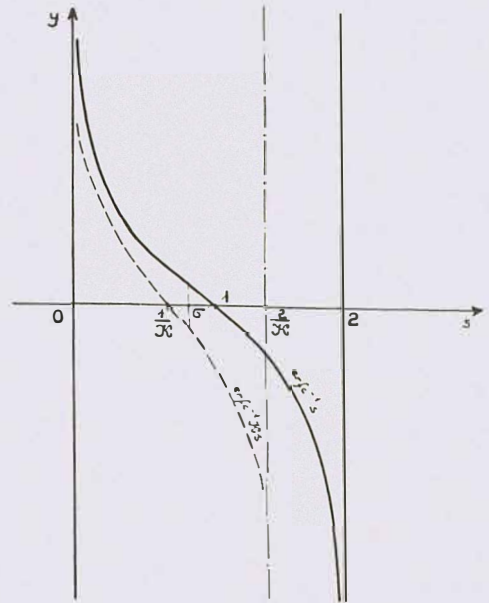


Fig. 3.

5.3. *Détermination exacte de σ .*

L'équation

$$\operatorname{erfc}^{-1} \sigma + \operatorname{erfc}^{-1} z\sigma = 0 \quad (37)$$

qui définit σ n'est transcendante qu'en apparence. En effet, posons

$$\operatorname{erfc}^{-1} \sigma = -\operatorname{erfc}^{-1} z\sigma = \lambda$$

d'où

$$\sigma = \operatorname{erfc} \lambda = 1 - \operatorname{erf} \lambda$$

et

$$z\sigma = \operatorname{erfc}(-\lambda) = 1 - \operatorname{erf}(-\lambda) = 1 + \operatorname{erf} \lambda.$$

Par addition on obtient

$$\sigma + z\sigma = 2$$

Donc

$$\sigma = \frac{2}{x+1} \quad (38)$$

5.4. Intérêt de l'étude paramétrique.

La méthode paramétrique que nous venons de décrire permet d'étudier, grâce aux formules (34) les variations de X en fonction de t avec une précision qui peut être excellente si l'on possède de bonnes tables de la fonction erf . On fera évidemment varier s entre 0 et la valeur (38). A défaut de table de erf , on peut utiliser des tables des probabilités normales à condition de tenir compte des coefficients numériques qui s'introduisent.

Comme nous allons le montrer, on peut aussi employer une méthode graphique.

VI. — Méthode graphique.

6.1. Emploi d'une transformation logarithmique.

A la place de s , introduisons le paramètre :

$$r = \log s \quad (39)$$

Le logarithme peut être pris dans une base b quelconque. Nous choisissons de préférence des logarithmes décimaux ($b = 10$).

Posons :

$$y = \operatorname{erfc}^{-1} s = \operatorname{erfc}^{-1} (b^r) = v(r) \quad (40)$$

et construisons (fig. 4) la courbe Γ :

$$y = v(r) \quad (41)$$

dont l'équation s'écrit aussi bien :

$$r = \log \operatorname{erfc} y. \quad (42)$$

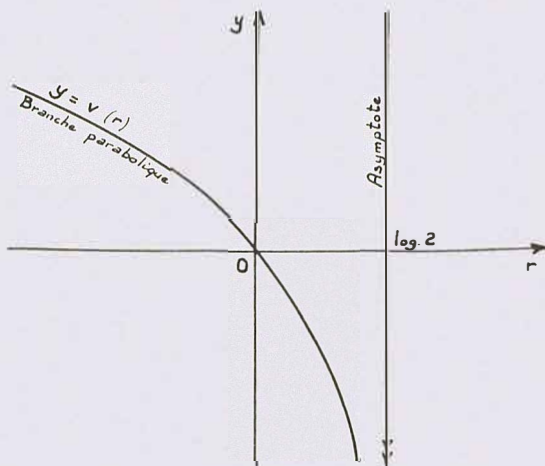


Fig. 4.

L'emploi de papier semi-logarithmique permet de faire cette construction sans calculer explicitement

les logarithmes : il suffit de faire des lectures directes de la table des $erfc$.

Décalquons sur un transparent la partie de la courbe (Γ) correspondant aux valeurs négatives de r et retournons le transparent avant de l'appliquer sur le graphique initial.

Par la suite, les lignes tracées sur le transparent seront représentées en tirets sur nos figures et nous noterons par des lettres accentuées ($'$) tous les éléments de ce transparent.

6.2. Emploi du transparent pour une étude paramétrique de $x = X(t)$.

Avec le paramètre r , les relations (34) deviennent :

$$X = a \frac{v(r)}{v(r) + v(r + \log z)}$$

$$t = \frac{a^2}{4D} \frac{1}{[v(r) + v(r + \log z)]^2} \quad (43)$$

r variant entre $-\infty$ ($s = 0$) et $\log \sigma$, intervalle dans lequel il reste négatif puisque $\sigma < 1$.

Appliquons le transparent retourné de façon à faire coïncider les axes Or et Or' et à introduire un décalage des origines $OO' = \log z$ (fig. 5).

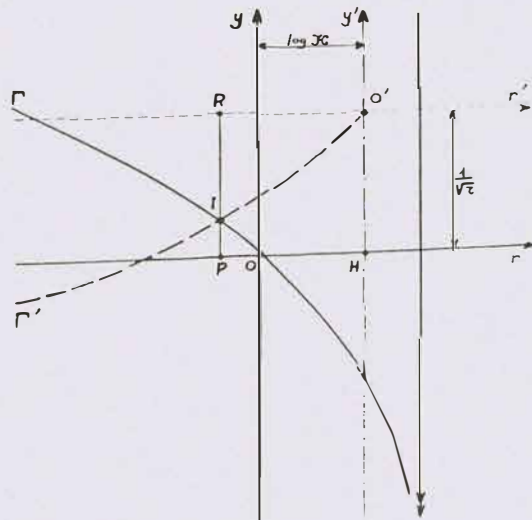


Fig. 5.

Une verticale rencontre Γ en M , Γ' en M' et les 2 axes confondus en N .

Posant

$$O'N = r < \bullet \quad (44)$$

on lit sur la figure 5 :

$$\overline{M'N} = v(r) \quad (45)$$

$$\overline{NM} = v(\overline{ON}) = v(\overline{OO'} + \overline{O'N}) = v(r + \log z) \quad (46)$$

Donc

$$\overline{M'M} = \overline{M'N} + \overline{NM} = v(r) + v(r + \log z) \quad (47)$$

et, par suite :

$$X = \alpha \frac{\overline{M'N}}{\overline{M'M}}$$

$$t = \frac{\alpha^2}{4D} \frac{1}{\overline{M'M}^2} \quad (48)$$

Il est donc possible de construire paramétriquement la loi $X(t)$ en faisant varier la verticale MM' à gauche du point I, intersection de Γ et Γ' . Le transparent est alors fixé invariablement sur le graphique Γ .

6.3. *Emploi du transparent pour le calcul de $X(t)$, t étant donné.*

On pose :

$$\frac{4Dt}{\alpha^2} = \tau \quad (\text{« temps réduit »}) \quad (49)$$

Alors :

$$v(r) + v(r + \log z) = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad (50)$$

Supposons le transparent superposé au graphique Γ (fig. 6) avec une translation selon Or

$$\overline{OH} = \log z \quad (51)$$

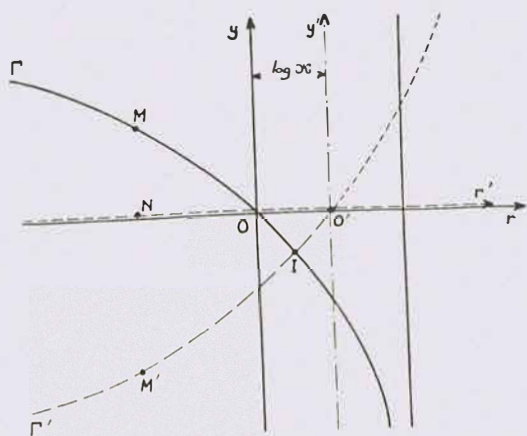


Fig. 6.

et une translation selon Oy .

$$\overline{HO'} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad (52)$$

Considérons la verticale PIR passant par le point d'intersection I de Γ et Γ' . $\overline{O'R}$ fournit la valeur de r associée à l'instant t car si :

$$\overline{O'R} = r \quad (53)$$

on a bien

$$\begin{cases} \overline{IR} = v(r) \\ \overline{PI} = v(r + \log z) \end{cases} \quad (54)$$

D'où

$$v(r) + v(r + \log z) = \overline{PIR} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad (55)$$

On en déduit que :

$$X = \alpha \frac{\overline{IR}}{\overline{PR}} \quad (56)$$

Dans une expérience donnée, $\log z$ est fixé. La variation de t ou τ correspond donc à un glissement du transparent parallèlement à Oy ; il est commode alors de tracer sur le graphique Γ la droite $r = \log z$.

On obtient en particulier t_0 , temps du passage du front en $x = a$, en choisissant la translation pour que I' passe par O .

Naturellement, on pourrait tout aussi bien traiter des problèmes de détermination de x , rapport des concentrations, à partir de pointés du front.

VII. — Conclusion.

Nous regrettons que la restriction fondamentale $D = D'$ diminue l'intérêt pratique de notre travail. Toutefois, cette restriction nous a permis de traiter rigoureusement et simplement le problème, jusque dans ses moindres détails.

En outre, nous savons bien que l'allure générale du phénomène reste la même lorsque D et D' sont différents. Nous pensons donc que les immunochimistes ne seront plus étonnés de voir le front de précipitation envahir le territoire de l'un des réactifs (généralement celui de l'anticorps) lorsqu'ils ne maintiennent pas constantes les concentrations C_0 et C_0' des réactifs R et R' sur les bases de départ.

Ils retiendront que si les coefficients de diffusion de l'antigène et de l'anticorps sont très voisins, on peut s'attendre à voir le front F apparaître au milieu de OO' .

D'ailleurs, nous compléterons bientôt cette étude par des considérations relatives au cas où D et D' sont inégaux, les réservoirs ayant des longueurs infinies ou finies. De la sorte, nous aurons construit un cadre théorique qui devrait permettre de rendre nettement plus quantitative l'analyse immunochimique par diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. SALVINIEN et J. J. MOREAU. — *J. Chim. phys.*, 1958, 55, 300.