



HAL
open science

Régime non stationnaire de diffusion de deux réactifs en milieu limité

Jean Jacques Moreau, Jean Salvinien

► **To cite this version:**

Jean Jacques Moreau, Jean Salvinien. Régime non stationnaire de diffusion de deux réactifs en milieu limité. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série IV, Physique, Astronomie, 1957, 244, pp.2918-2920. hal-02117388

HAL Id: hal-02117388

<https://hal.science/hal-02117388>

Submitted on 2 May 2019

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.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Régime non stationnaire de diffusion de deux réactifs en milieu limité.* Note (*) de MM. JEAN-JACQUES MOREAU et JEAN SALVINIEN, présentée par M. Jacques Duclaux.

Diffusion par tranches parallèles de deux réactifs entre deux réservoirs inépuisables ou fréquemment renouvelés : on détermine par voie théorique la loi de déplacement du front de précipitation au cours du temps.

Depuis J. Stefan (¹), un certain nombre d'auteurs ont étudié, tant du point de vue théorique qu'expérimental, divers cas de la diffusion l'un vers l'autre de deux substances initialement distribuées dans deux régions différentes du domaine offert. Si les deux substances sont capables de s'unir par une réaction rapide et totale, elles le font sur un *front de réaction* séparant deux régions occupées chacune par un seul des deux réactifs. Ce front est particulièrement facile à observer lorsque l'un des produits de la réaction précipite et demeure ensuite au lieu de sa formation.

Ce phénomène tire maintenant un nouveau d'intérêt de son utilisation journalière dans les études d'immuno-chimie.

Presque toujours, le front de réaction se déplace à mesure que le phénomène évolue. Lorsque le domaine est limité et que les réactifs diffusants proviennent de sources inépuisables, il tend à s'établir asymptotiquement un *régime stationnaire* : le front reste alors fixe et est alimenté de part et d'autre par des flux permanents des deux réactifs. De nombreuses formes géométriques de régimes stationnaires ont été étudiées et la théorie s'est trouvée en parfait accord avec les observations (²).

Jusqu'à présent la *loi d'évolution du front* n'avait été étudiée que pour un domaine unidimensionnel, infini ou semi-infini, conduisant à un déplacement proportionnel à la racine carrée du temps : il n'y a pas alors de régime stationnaire asymptotique.

Nous présentons ici l'étude d'un *régime non stationnaire* de précipitation dans un milieu alimenté en réactifs par deux réservoirs inépuisables ou fréquemment renouvelés. Les variables d'espace sont réduites à la seule abscisse x . Entre les tranches $A(x=0)$ et $A'(x=a)$ s'étend un milieu immobilisé (gel) initialement exempt de réactifs et inerte vis-à-vis d'eux. Sur la tranche A la concentration C en réactif R est maintenue à la valeur constante C_0 ;

de même sur la tranche A', la concentration C' en réactif R' est maintenue égale à C'.

Les réactifs prennent par diffusion possession du domaine AA' et la première précipitation apparaît au point où le produit CC' atteint le seuil s , *produit de solubilité* : cette question a été discutée en détail par l'un de nous (3). Le front F, ainsi né, se déplace en général.

La diffusion continuant, met en jeu des flux de matière de plus en plus grands et le produit de solubilité s peut dès lors être négligé devant les concentrations régnant dans le domaine. Dans cette seconde phase le phénomène est régi par les équations admises jusqu'à présent par tous les auteurs : soient D et D' les coefficients de diffusion respectifs de R et R'; les concentrations seront mesurées en unités équivalentes vis-à-vis de la réaction de combinaison. Sur le front F les concentrations sont nulles avec égalité des flux des réactifs R et R' :

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = - D' \frac{\partial C'}{\partial x'}.$$

Si l'on adjoint les équations de Fick vérifiées par C et C' dans les domaines AF et FA' respectivement, la condition initiale $C = C' = 0$ dans OA pour $t = 0$ ainsi que les données C_0 et C'_0 aux limites en A et A', le problème est mathématiquement posé.

Notons d'abord le *cas particulier facile* où D et D' sont égaux. La fonction

$$K(x, t) = \begin{cases} C(x, t) & \text{sur AF,} \\ -C'(x', t) & \text{sur FA',} \end{cases}$$

est alors solution d'un *problème de mur*, d'où plusieurs modes de calcul au moyen de séries classiques, rapidement convergentes.

Dans le cas général où D est différent de D', cette intégration de deux équations aux dérivées partielles différentes sur deux domaines séparés par une *frontière mobile inconnue* est extrêmement difficile. Nous devons nous contenter d'une solution approchée (premier terme d'une éventuelle méthode d'approximations successives) très suffisante pour les besoins présents. Les courbes représentant les variations de C et C' en fonction de x sont, au voisinage de F, remplacées par leurs tangentes et l'on peut ainsi se ramener à un problème aux dérivées partielles à frontière fixe. Cela donne pour le mouvement du front de précipitation F la loi suivante :

On prévoit une position asymptote F_p , donc en accord avec la théorie élémentaire divisant le segment OA dans le rapport $C_0 D_0 / C'_0 D'_0$. On prend d'autre part comme repère le point F_0 divisant OA dans le rapport $\sqrt{D} / \sqrt{D'}$.

En introduisant le *temps réduit* $\tau = [(D + D' + 2\sqrt{DD'})/a^2] t$, la position de F est donnée à tout instant par

$$\overline{F_0 F} = \overline{F_0 F_p} \varphi(\tau),$$

où $\varphi(\tau)$ désigne une fonction numérique dont on peut une fois pour toutes

dresser des tables. Elle se calcule aisément par l'une ou l'autre des expressions approchées suivantes :

$$\varphi(\tau) \approx \sqrt{\pi\tau} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \right) e^{\frac{1}{4\tau}} \quad \text{si } \tau < 0,5,$$

$$\varphi(\tau) \approx 1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2\tau}{4}} + 2 e^{-\pi^2\tau} \quad \text{si } \tau > 0,5.$$

Parmi les conclusions qu'on peut tirer de cette étude, la connaissance de la loi selon laquelle F s'approche de sa 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 écourter l'expérience en évaluant la correction que cela implique.

(*) Séance du 3 juin 1957.

(¹) *Wiener Sitz.*, 77, 1878, p. 371.

(²) SALVINIEN, MOREAU et GAUFRES, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 1

(³) SALVINIEN et GAUFRES, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 798.