— 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'OUCHTERLONY 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 constance 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 un 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 OO' , 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, $\operatorname{erfc} u$ 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) :

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

ou

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

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 :

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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 erfc . On fera évidemment varier s entre 0 et la valeur (38). A défaut de table de erfc , 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 :

$$X = a \frac{v(r)}{v(r) + v(r + \log z)} \quad (43)$$

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

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

$$O'N = r < 0 \quad (44)$$

on lit sur la figure 5 :

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

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