

JEAN-PIERRE KERNÉVEZ

ALAIN TRUBUIL

**Calcul des couches limites dans une membrane  
porteuse de charges électriques fixes**

*M2AN. Mathematical modelling and numerical analysis - Modélisation mathématique et analyse numérique*, tome 20, n° 3 (1986), p. 479-496

[http://www.numdam.org/item?id=M2AN\\_1986\\_\\_20\\_3\\_479\\_0](http://www.numdam.org/item?id=M2AN_1986__20_3_479_0)

© AFCET, 1986, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « M2AN. Mathematical modelling and numerical analysis - Modélisation mathématique et analyse numérique » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>



## CALCUL DES COUCHES LIMITES DANS UNE MEMBRANE PORTEUSE DE CHARGES ÉLECTRIQUES FIXES (\*)

par Jean-Pierre KERNÉVEZ <sup>(1)</sup> et Alain TRUBUIL <sup>(1)</sup>

Communiqué par P. G. CIARLET

---

**Résumé** — Dans cet article on s'intéresse à la résolution numérique d'un problème monodimensionnel de diffusion-réaction. On présente successivement deux méthodes.

L'une est déduite de l'étude asymptotique menée par Louro et Henry [5] et s'avère particulièrement efficace pour résoudre ce problème de perturbation singulière. Une méthode de continuation est également présentée. Les potentiels de Donnan dans les membranes électriquement chargées sont mis en évidence par ces deux méthodes. Les résultats numériques sont confrontés aux résultats expérimentaux dus à Friboulet [4].

**Abstract** — In this paper we are interested in the numerical resolution of a one-dimensional problem of diffusion-reaction. We use successively two methods. The first is suggested by the asymptotic study of Louro and Henry. The second is a continuation method. With any of these tools we obtain the Donnan potentials in the layers. Numerical and experimental results are compared.

### 0. INTRODUCTION

Dans ce travail nous nous intéressons à la résolution numérique d'un problème monodimensionnel de diffusion-réaction. Ce phénomène est étudié d'un point de vue expérimental par Friboulet [4]. L'analyse mathématique est due à Louro et Henry [5].

— Chay et Zabusky [2] ont développé un modèle numérique ; malheureusement il ne correspond pas au modèle expérimental de [4] et la confrontation avec les mesures est donc délicate. Ohky et Ohshima [7] utilisent un modèle qui met en évidence les potentiels de Donnan dans les membranes symétriques chargées, c'est-à-dire avec des conditions aux limites identiques de part et d'autre de la membrane.

---

(\*) Reçu en juin 1985

(<sup>1</sup>) UTC B P 233, 60206 Compiègne

Dans cet article, nous présentons un modèle qui met en évidence les potentiels de Donnan dans les couches limites et ceci pour des membranes éventuellement asymétriques.

Dans une première partie nous rappelons les principaux résultats théoriques [5]. Dans une seconde partie nous précisons les différentes méthodes numériques que nous avons employées pour résoudre ce problème. Ainsi nous insistons tout d'abord, sur une méthode dite de correcteurs, déduite de l'étude asymptotique effectuée par [5], puis sur une méthode de continuation programmée dans Auto [3] grâce à laquelle nous pourrions ultérieurement envisager l'étude d'un modèle encore plus proche du modèle expérimental avec réaction alors que ceci semble plus difficile à mettre en œuvre avec la méthode de correcteurs.

### Notations

#### *Inconnues*

$p$  concentration en ions positifs de la solution

$n$  concentration en ions négatifs de la solution

$s$  concentration en ions substrat positif

$q$  concentration en ions négatifs accompagnant  $s$

$r$  concentration en ions produit positif

$p_2$  concentration en ions produit accompagnant  $r$

$v$  potentiel électrostatique dans la membrane.

$J_p, J_n, J_s, J_q, J_r$ , sont les flux en ions des différentes espèces ci-dessus.

#### *Données*

$f$  concentration en charges fixes dans la membrane.

$D_p, D_s, D_r, D_n, D_q$  coefficients de diffusion.

$p_0, s_0, n_0, q_0$  concentrations en 0.

$p_1, s_1, n_1, q_1$  concentrations en 1.

## 1. RÉSULTATS THÉORIQUES

Le système d'équations est relatif au modèle de la figure 1.

La conservation de la masse est exprimée à travers les équations suivantes, données sous forme adimensionnelle.

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & -s'' - (sv)'' = - (s/D_s) G(s) \quad (\text{terme de réaction}) \\
 (2) \quad & -p'' - (pv)'' = 0 \\
 (P) \quad (3) \quad & -n'' + (nv)'' = 0 \\
 (4) \quad & -q'' + (qv)'' = 0 \\
 (5) \quad & -r'' - (rv)'' = (s/D_s) G(s) \quad (D_r = D_s).
 \end{aligned}$$

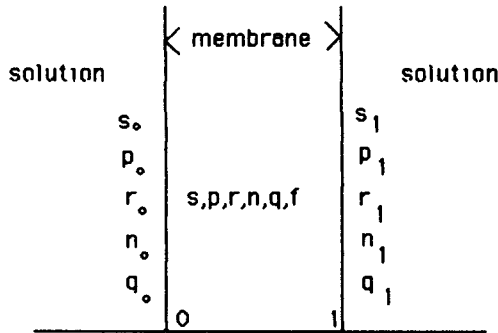


Figure 1. — Modélisation d'une membrane.

L'équation de Poisson sous forme adimensionnelle :

$$(6) \quad -\varepsilon v'' = p + s + r - n - q - f$$

(on suppose que les charges fixes, dont la densité est  $f$ , sont négatives).

Aux équations (1) à (6) sont associées les conditions aux limites ci-dessous :

$$(7) \quad p(0) = p_0, \quad n(0) = p_0, \quad s(0) = s_0, \quad q(0) = q_0, \quad r(0) = 0$$

$$(8) \quad p(1) = p_1, \quad n(1) = n_1, \quad s(1) = s_1, \quad q(1) = q_1, \quad r(1) = 0$$

$$(9) \quad v(0) = 0$$

$$(10) \quad J_p(1) + J_s(1) + J_r(1) = J_n(1) + J_q(1) \quad (\text{courant nul en } 1).$$

Avec :

$$J_s = -D_s(s' + sv'); \quad J_p = -D_p(p' + pv'); \quad J_r = -D_r(r' + rv');$$

$$J_n = -D_n(n' - nv'); \quad J_q = -D_q(q' - qv').$$

*Remarques* : Des équations (1) à (5) et de la condition de courant nul en 1 on déduit aisément que le courant est nul dans toute la membrane. Le terme de réaction correspond au modèle de Michaelis et Menten.  $G(s) = \sigma / (k_1 + s + k_2 s^2)$  où  $k_1, k_2$  sont des constantes et  $\sigma$  est proportionnel à la concentration d'enzyme.

**THÉORÈME D'EXISTENCE [5] :** Soient :

$$\alpha = \min(s_0 + p_0, n_0 + q_0, s_1 + p_1, n_1 + q_1);$$

$$\beta = \max(s_0 + p_0, n_0 + q_0, s_1 + p_1, n_1 + q_1).$$

Il existe  $p, n, s, q, r, v$ , solution du système (1) à (6) vérifiant les conditions aux

limites (7) à (10). De plus :

- i)  $s(x), p(x), n(x), q(x), r(x)$  sont positifs ou nuls sur  $[0, 1]$
- ii)  $\alpha \leq s(x) + p(x) + r(x) \leq \beta + f \quad \forall x \in [0, 1]$
- iii)  $\max \{ 0, \alpha - f \} \leq n(x) + q(x) \leq \beta \quad \forall x \in [0, 1]$
- iv) Il existe une constante  $C > 0$ , indépendante de  $\varepsilon$ , telle que :

$$|v(x)| \leq C \quad \forall x \in [0, 1].$$

La démonstration de ce théorème est due à Henry et Louro [5]. Nous en rappelons ci-dessous les étapes essentielles.

Ce théorème d'existence est établi grâce au théorème du point fixe de Leray-Schauder.

On remarque tout d'abord que la condition de courant nul est en fait valable pour tout  $x \in [0, 1]$  dès qu'elle l'est en un point ; ceci permet d'éliminer  $v'$  des équations (1) à (6).

Soient alors  $F$  et  $Q$  définies par :

$$v' = F(s, s', p, p', r, r', n, n', q, q') \quad \text{et} \quad v'' = Q(s, p, r, n, q).$$

La substitution de  $F$  à  $v'$  et de  $Q$  à  $v''$  dans les équations (1) à (6) conduit au système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} -s'' - Fs' + Qs &= -(s/D_s)G \\ -p'' - Fp' + Qp &= 0 \\ -n'' + Fn' - Qn &= 0 \\ -q'' + Fq' - Qq &= 0 \\ -r'' - Fr' + Qr &= (s/D_s)G \\ v(x) &= \int_0^x F(z) dz. \end{aligned}$$

Soit alors :

$$\begin{aligned} K = \{ (s, p, n, q, r) \in H^1(0, 1)^5 ; \quad & s \geq 0, p \geq 0, n \geq 0, q \geq 0, \\ & \alpha \leq s + p + r \leq \beta + f, \max(0, \alpha - f) \leq n + q \leq \beta \}. \end{aligned}$$

On définit  $T$  par  $T : (s, p, n, q, r) \rightarrow (s^*, p^*, n^*, q^*, r^*)$

$$\begin{aligned} -(s^*)'' - F(s^*)' + (\eta_1 + (G(s)/D_s))s^* &= \eta_1 s - sQ \\ -(p^*)'' - F(p^*)' + \eta_1 p^* &= \eta_1 p - Qp \\ -(n^*)'' + F(n^*)' + \eta_2 n^* &= \eta_2 n + Qn \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - (q^*)'' + F(q^*)' + \eta_2 q^* &= \eta_2 q + Qq \\ - (r^*)'' - F(r^*)' + \eta_1 r^* - (G(s)/D_s) s^* &= \eta_1 r - rQ \end{aligned}$$

et vérifiant les conditions aux limites (7) et (8) avec :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= (\beta + f)/\varepsilon; \quad \eta_2 = \beta/\varepsilon \text{ si } 0 < f < \alpha \text{ et } \eta_2 = (\beta + f)/\varepsilon \\ &\text{si } \alpha \leq f. \end{aligned}$$

Il est évident que  $K$  est un convexe fermé de  $(L^2(0, 1))^5$ . Il reste à montrer, d'une part que  $T$  est bien défini, c'est l'objet du lemme 1 rapporté en annexe, d'autre part que  $T(K) \subset K$  et que  $T$  est un opérateur compact.

a)  $T(K) \subset K$ .

Montrons que  $s^* \geq 0$  :

$$\begin{aligned} \eta_1 s - sQ &= ((\beta + f)/\varepsilon) s - s(s + p + r - n - q - f)/\varepsilon \geq \\ &\geq (s/\varepsilon) \max(0, \alpha - f) \geq 0. \end{aligned}$$

D'après le lemme 1 on en déduit que  $s^* \geq 0$ . Il en est de même pour  $p^*, n^*, q^*, r^*$  et finalement  $T(K) \subset K$ .  $\checkmark$

b)  $T$  est un opérateur compact.

D'après le lemme 1  $T(K) \subset H^2(0, 1)$  et  $T$  continu :

$$K \xrightarrow{T} H^2(0, 1) \xrightarrow{i} H^1(0, 1)$$

où  $i$  est l'injection canonique de  $H^2(0, 1)$  dans  $H^1(0, 1)$ ;  $i$  est compacte et  $i \circ T$  est donc compact de  $K$  dans  $K$ .

D'après le théorème de Leray-Schauder  $T$  admet un point fixe, ce qui achève la démonstration du théorème d'existence. L'assertion iv) peut s'établir en formant les équations vérifiées par  $(D_s s + D_p + D_s r)$  et  $(D_n n + D_q q)$ . L'utilisation de la condition de courant nul et de ii) et iii) permet alors de déduire iv).

### Comportement asymptotique de la solution [5]

Les théorèmes 1 et 2 dont nous donnons, dans un souci d'unité, les grandes lignes de la démonstration sont dus à B. Louro. Le lecteur est invité à consulter la référence [5] pour plus de précisions.

Soient  $s, p, r, n, q, v$  la solution du problème (P) (on omet les indices  $\varepsilon$  pour alléger les notations).

Soient  $S, P, R, N, Q, V$  vérifiant les équations suivantes :

$$(11) \quad -S'' - (SV')' = (S/D_s) G(S)$$

$$(12) \quad -P'' - (PV')' = 0$$

$$(Pint) \quad (13) \quad -N'' + (NV')' = 0$$

$$(14) \quad -Q'' + (QV')' = 0$$

$$(15) \quad S + P + R - N - Q - f = 0 \quad (\text{électroneutralité})$$

$$(16) \quad V' = \frac{(DnN + DqQ - DsS - DpP - DsR)'}{DsS + DpP + DsR + DnN + DqQ}.$$

Avec les conditions aux limites suivantes : en posant :

$$U = ((f/2)^2 + (s_0 + p_0)(n_0 + q_0))^{1/2}$$

$$(17) \quad S(0) = (s_0/(s_0 + p_0))(f/2 + U)$$

$$(18) \quad P(0) = (p_0/(s_0 + p_0))(f/2 + U)$$

$$(19) \quad N(0) = (n_0/(n_0 + q_0))(-f/2 + U)$$

$$(20) \quad Q(0) = (q_0/(n_0 + q_0))(-f/2 + U)$$

$$(21) \quad V(0) = \text{Log}((-f/2 + U)/(n_0 + q_0)).$$

Les conditions aux limites en 1 correspondant à (17) à (20) sont obtenues par des formules analogues où 1 est substitué à 0.

On nomme ce problème (Pint) par la suite.

**THÉORÈME 1 :** *Toute suite de solutions  $s, p, r, n, q, v$  (dépendant de  $\varepsilon$ ) du problème (P) a pour point d'adhérence une solution du problème (Pint) lorsque  $\varepsilon$  tend vers zéro, au sens suivant :*

$$(22) \quad \begin{aligned} s &\rightarrow S && \text{dans } H^1 \text{ loc } (0, 1) \text{ faible, } L^2 \text{ loc fort, } p.p. \\ p &\rightarrow P && \text{dans } H^1 \text{ loc } (0, 1) \text{ faible, } L^2 \text{ loc fort, } p.p. \\ n &\rightarrow N && \text{dans } H^1 \text{ loc } (0, 1) \text{ faible, } L^2 \text{ loc fort, } p.p. \\ q &\rightarrow Q && \text{dans } H^1 \text{ loc } (0, 1) \text{ faible, } L^2 \text{ loc fort, } p.p. \\ r &\rightarrow R && \text{dans } H^1 \text{ loc } (0, 1) \text{ faible, } L^2 \text{ loc fort, } p.p. \\ v &\rightarrow V && \text{dans } H^1 \text{ loc } (0, 1) \text{ faible, } L^2 \text{ loc fort, } p.p. \end{aligned}$$

De plus, si  $s_1 = s \exp(v)$ ;  $p_1 = p \exp(v)$ ;  $r_1 = r \exp(v)$ ;  $n_1 = n \exp(-v)$ ;

$q_1 = q \exp(-v)$  alors :

$$\begin{aligned}
 & s_1 \rightarrow S \exp(V) \quad H^1(0, 1) \text{ faiblement} \\
 & p_1 \rightarrow P \exp(V) \quad H^1(0, 1) \text{ faiblement} \\
 (23) \quad & r_1 \rightarrow R \exp(V) \quad H^1(0, 1) \text{ faiblement} \\
 & n_1 \rightarrow N \exp(-V) \quad H^1(0, 1) \text{ faiblement} \\
 & q_1 \rightarrow Q \exp(-V) \quad H^1(0, 1) \text{ faiblement} .
 \end{aligned}$$

*Démonstration* : On montre tout d'abord (22) et ensuite que les limites vérifient les équations (11) à (21) ; ceci prouve du même coup l'existence d'une solution au problème (Pint).

Le théorème d'existence permet de conclure à la convergence dans  $L^\infty(0, 1)$  faible (\*). On pose  $A = s + p + r + n + q$  ;  $D = s + p + r - n - q$ .  $K$  désignera une constante indépendante de  $\varepsilon$ .

La démonstration fait appel au lemme suivant :

LEMME 2 :

- a)  $v$  est borné dans  $H^1_{loc}(0, 1)$
- b)  $D - f = -\varepsilon v'' \rightarrow 0$  dans  $L^2_{loc}(0, 1)$
- c)  $A$  est borné dans  $H^1_{loc}(0, 1)$ .

*Preuve* : Des équations (1) à (6) on déduit :

$$(24) \quad \varepsilon v^{(4)} - (Av')' = 0 \quad (f \text{ supposé constant})$$

$$(25) \quad A'' + (Dv')' = 0 .$$

Soient  $a, b$  tels que  $0 < a < b < 1$ . Soit  $\varphi \in D(0, 1)$  telle que  $0 \leq \varphi(x) \leq 1 \forall x \in [0, 1]$  et  $\varphi = 1$  sur  $[a, b]$ .

Multiplions l'équation (24) par  $(v\varphi)$  et intégrons par parties. On montre alors que :

$$\varepsilon \int_a^b (v'')^2 dx + \alpha \int_a^b (v')^2 dx \leq K .$$

Chacun des membres de gauche de l'inégalité étant positif ou nul on en déduit qu'ils sont eux aussi bornés  $\| \cdot \|_{0,(a,b)}$  et  $\| \cdot \|_{1,(a,b)}$  désigneront respectivement les normes usuelles dans  $L^2(a, b)$  et  $H^1(a, b)$ .

$\| v' \|_{0,(a,b)} \leq K$  et comme en outre  $v$  est borné on en déduit que  $v$  est borné dans  $H^1_{loc}(0, 1)$ . D'autre part  $\| v'' \|_{0,(a,b)} \leq K/\sqrt{\varepsilon}$ , or  $v'' = -(D - f)/\varepsilon$  et donc  $\| D - f \|_{0,(a,b)} \leq K\sqrt{\varepsilon}$  ; par conséquent  $D - f \rightarrow 0$  dans  $L^2_{loc}(0, 1)$ .



En multipliant (25) par  $(A\phi)$  et en intégrant par parties on obtient :

$$\| A' \|_{0,(a,b)} \leq K ; A \text{ est donc borné dans } H^1_{loc}(0, 1). \blacksquare$$

Les convergences (22) annoncées dans  $H^1_{loc}(0, 1)$  faible découlent du lemme 1.

On montre aisément que  $s_1, p_1, r_1, n_1, q_1$  sont bornées dans  $H^1(0, 1)$ . En effet, d'après le théorème d'existence ces quantités sont bornées dans  $L^\infty(0, 1)$  et il suffit de montrer les majorations pour les dérivées. Nous donnons la majoration pour  $p_1$ , pour les autres variables, le raisonnement est analogue.

$$p'_1 = (\exp v) (p' + pv') = K_1 \exp v \text{ d'après [2]}$$

$K_1$  est une constante dépendant de  $\varepsilon$  mais majorée indépendamment de  $\varepsilon$ .  $v$  est aussi borné dans  $L^\infty(0, 1)$  et donc  $p'_1$  est borné. On établit ainsi la convergence dans  $H^1(0, 1)$  faible.  $\blacksquare$

Nous montrons à présent que  $S, P, R, N, Q, V$  (dont l'existence vient d'être prouvée) vérifient les équations (11) à (21).

L'équation (15) est immédiate. En effet :

$$\begin{aligned} s + p + r &\rightarrow S + P + R \text{ dans } L^\infty(0, 1) \text{ faible} \\ n + q &\rightarrow N + Q \text{ dans } L^\infty(0, 1) \text{ faible,} \end{aligned}$$

donc  $s + p + r - n - q \rightarrow S + P + R - N - Q$  dans  $L^\infty(0, 1)$  faible, or  $D - f \rightarrow 0$   $L^2(0, 1)$  fort, p.p., d'où l'équation (15).  $\blacksquare$

Les équations (11) à (14) s'obtiennent facilement en utilisant les convergences faibles établies dans  $H^1_{loc}(0, 1)$ .

L'expression de  $v'$  à l'aide de la condition de courant nul et l'utilisation de la convergence faible permettent de déduire (16).  $\blacksquare$

### Conditions aux limites

Comme  $s_1, p_1, r_1, n_1, q_1$  sont bornés dans  $H^1(0, 1)$ , il en est de même des produits de combinaison de ces variables.

En particulier,  $(s_1 + p_1 + r_1)(n_1 + q_1)$  est borné dans  $H^1(0, 1)$  et converge presque partout vers  $(S + P + R)(N + Q)$ , donc uniformément.

En 0 on peut donc écrire :

$$(s_0 + p_0 + r_0)(n_0 + q_0) = [N(0) + Q(0)]^2 + f[N(0) + Q(0)]$$

d'où

$$(26) \quad [N(0) + Q(0)] = -f/2 + [(f/2)^2 + (s_0 + p_0 + r_0)(n_0 + q_0)]^{1/2}.$$

En considérant  $n(s + p + r)$  on obtient de la même manière

$$n_0(s_0 + p_0 + r_0) = N(0) [N(0) + Q(0) + f]$$

d'où en substituant (26) dans cette expression l'équation (19)

On obtient de même les équations (17), (18) et (20) La convergence uniforme de  $p_1$  permet en outre de déduire (21)

*Remarque* On peut établir aisément que les convergences (23) ont lieu dans  $H^1(0, 1)$  fort

### Correcteurs

$S, P, N, Q, R, V$  ne satisfont pas aux conditions aux limites (7) à (10) du problème (P), qui est donc un problème de perturbation singulière. Ces problèmes sont analysés par Lions [6]. Une approche par les correcteurs consiste alors à chercher un correcteur  $C_\varepsilon$  tel que  $v_\varepsilon - (V + C_\varepsilon) \rightarrow 0$  uniformément

**THÉORÈME 2** *Il existe un correcteur  $C_\varepsilon$  tel que*

a)  $(Se^{-C_\varepsilon} - s) \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$

b)  $(Pe^{-C_\varepsilon} - p) \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$

c)  $(Ne^{C_\varepsilon} - n) \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$

d)  $(Qe^{C_\varepsilon} - q) \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$

e)  $(Re^{C_\varepsilon} - r) \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$

f)  $(v - (V + C_\varepsilon)) \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$

*Remarque* En fait, en vertu d'un théorème d'inclusion de Sobolev, ces convergences ont lieu dans  $C^0[0, 1]$  muni de la norme de la convergence uniforme

*Démonstration* Soit  $C_\varepsilon^0$  (par la suite, on omettra l'indice  $\varepsilon$ ) la solution de

$$(27) \quad -\varepsilon(C_\varepsilon^0)'' = (S(0) + P(0) + R(0)) \exp^{-C_\varepsilon^0} - (N(0) + Q(0)) \exp^{C_\varepsilon^0} - f$$

et vérifiant les conditions aux limites

$$(28) \quad C_\varepsilon^0(0) = -V(0) = \log((f/2 + U)/(s_0 + p_0))$$

$$(29) \quad C_\varepsilon^0(1) = 0$$

On détermine de même  $C_\varepsilon^1$  (substitution de 1 à 0).

Un correcteur est alors  $C_\varepsilon = C_\varepsilon^0 + C_\varepsilon^1$ .  $C$  vérifie l'équation suivante :

$$(30) \quad -\varepsilon C'' = (S + P + R) \exp^{-C} - (N + Q) \exp^C - f + g$$

avec les conditions aux limites :

$$(31) \quad C(0) = C^0(0); C(1) = C^1(1)$$

la fonction  $g$  est définie par :

$$g = 2[h(\operatorname{sh} C) - h(0)(\operatorname{sh} C^0) - h(1)(\operatorname{sh} C^1) - f(\operatorname{sh}^2(C/2) - \operatorname{sh}^2(C^0/2) - \operatorname{sh}^2(C^1/2))].$$

*Remarque :*  $\|g\|_{0,(0,1)} \leq K\varepsilon^{3/4}$  ( $K$  est une constante indépendante de  $\varepsilon$ ).  
A l'aide de  $f$  on déduit aisément, en utilisant le théorème 1, les assertions a) à e). Il reste à montrer l'assertion f).

Soit  $\psi$  vérifiant l'équation :

$$(32) \quad -\varepsilon\psi'' = (s_1 + p_1 + r_1) \exp^{-V-\psi} - (n_1 + q_1) \exp^{V+\psi} - f$$

et satisfaisant aux conditions aux limites :

$$(33) \quad \psi(0) = -V(0); \psi(1) = v(1) - V(1).$$

On forme  $\omega = v - (V + \psi)$  et on montre que  $\omega \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$ .  $\psi$  est donc un correcteur mais il ne peut être exploité numériquement. On montre alors que  $C$  est un correcteur en prouvant que  $C$  est « proche » de  $\psi$ .

Soit  $z = C - \psi$ , alors :

$$(34) \quad \begin{aligned} -\varepsilon z'' + (s_1 + p_1 + r_1) \exp^{(-V-C)}(\exp^z - 1) \\ + (n_1 + q_1) \exp^{(V+C)}(1 - \exp^{-z}) \\ = [(S + P + R) \exp^V - (s_1 + p_1 + r_1)] \exp^{(-V-C)} \\ - [(N + Q) \exp^{-V} - (n_1 + q_1)] \exp^{(V+C)} + g. \end{aligned}$$

Soit alors  $z^*$  défini par :

$$(35) \quad \begin{aligned} (s_1 + p_1 + r_1) \exp^{(-V-C)}(\exp^{z^*} - 1) + \\ + (n_1 + q_1) \exp^{(V+C)}(1 - \exp^{-z^*}) \\ = [(S + P + R) \exp^V - (s_1 + p_1 + r_1)] \exp^{(-V-C)} \\ - [(N + Q) \exp^{-V} - (n_1 + q_1)] \exp^{(V+C)}. \end{aligned}$$

On montre que  $z^* \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$ .

D'autre part  $z - z^* \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$ . En effet :

$$(36) \quad \begin{aligned} -\varepsilon(z - z^*)'' + (s_1 + p_1 + r_1) \exp^{(-V-C)}(\exp^z - \exp^{z^*}) + \\ + (n_1 + q_1) \exp^{(V+C)}(\exp^{-z^*} - \exp^{-z}) = \varepsilon z^{*''} + g \end{aligned}$$

avec  $z(0) = z^*(0) = 0; z(1) - z^*(1) = 0$ .

En multipliant (36) par  $z - z^*$  et en intégrant par parties il vient :

$$\varepsilon \| (z - z^*)' \|^2 + K \| (z - z^*) \|^2 \leq \varepsilon \| z^{*'} \| \| (z - z^*)' \| + K_1 \varepsilon^{3/4} \| (z - z^*) \|$$

d'où  $\| (z - z^*) \|_{0,(0,1)} \leq K_2 \varepsilon^{1/2}$ , ainsi que  $\| (z - z^*)' \|_{0,(0,1)} \leq \| z^{*'} \|$ , pour  $\varepsilon$  assez petit et donc comme  $z^* \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$ ,  $z - z^* \rightarrow 0$  dans  $H^1(0, 1)$ .

## 2. RÉOLUTION NUMÉRIQUE

Nous avons utilisé différentes méthodes pour résoudre ce problème. Elles ont conduit à des résultats très voisins d'une part, en accord avec les mesures expérimentales effectuées d'autre part, comme le montre le tableau 2. Les paramètres du problème sont rapportés sur le tableau 1.

### Méthode de collocation

La méthode de collocation programmée dans le code Colsys [1], permet de résoudre des systèmes d'équations différentielles non linéaires, sur un intervalle  $[0, 1]$  avec des conditions aux limites en  $x = 0$  et/ou en  $x = 1$ .

La discrétisation de l'intervalle est automatiquement adaptée au cours du calcul. Les fonctions inconnues sont approchées sur une base de *B-Splines*.

L'erreur commise en norme infinie est en  $O(h^{k+m})$  où  $k$  est le nombre de points de collocation par sous-intervalle de  $[0, 1]$ ,  $m$  est l'ordre de l'équation différentielle et  $h$  le pas maximum de la discrétisation.

TABLEAU 1  
Paramètre du problème.

coefficients de diffusion	$D_p = 94$
	$D_n = 72$
	$D_s = 45$
	$D_r = 45$
	$D_q = 64$
concentration en charges fixes	$f = -6$

TABLEAU 2

*Comparaison des résultats.*

$s_1 = q_1$	expériences $\Delta V$ en mV	calcul $\Delta V$ en mV
25	$-15.75 \pm 0.44$	-16.01
5	$-21.75 \pm 0.59$	-21.97
10	$-26.20 \pm 0.58$	-26.49
20	$-29.00 \pm 0.92$	-28.88
30	$-29.90 \pm 1.07$	-29.25
40	$-29.40 \pm 1.23$	-29.20
60	$-28.15 \pm 1.06$	-28.70

L'existence de couches limites en 0 et en 1 dans le cas d'une distribution de charges  $f$  non nulle conduit alors à une discrétisation très fine dans ces régions et ceci constitue l'inconvénient majeur de cette méthode.

### Méthode du « correcteur »

Cette méthode s'appuie sur l'étude asymptotique présentée ci-dessus. Nous considérons que  $\varepsilon$ , qui est de l'ordre de  $10^{-7}$  dans notre application, est suffisamment petit pour que l'on puisse approcher le potentiel  $v$  par  $V + C_\varepsilon$  (ceci est vérifié *a posteriori*).

On résout alors le problème « intérieur » (Pint) d'une part et on détermine le correcteur en résolvant  $P_0$  et  $P_1$  d'autre part. Le problème Pint est un problème non perturbé et sa résolution est effectuée à l'aide de Colsys sans aucune difficulté puisqu'il n'y a pas lieu d'effectuer une discrétisation fine aux abords de 0 et de 1. Les problèmes  $P_0$  et  $P_1$  sont ramenés eux aussi à des problèmes réguliers en effectuant un changement d'échelle, et en appliquant la condition en  $1/\sqrt{\varepsilon}$  en  $d/\sqrt{\varepsilon}$  où  $d$  est de l'ordre de  $\sqrt{\varepsilon}$  (ceci est possible en raison du comportement de  $C_\varepsilon^0$  à l'infini).

Ainsi en posant  $X = (1/\sqrt{\varepsilon})x$  et  $C_\varepsilon^0(X) = C_\varepsilon^0(\sqrt{\varepsilon}X)$  on résout

$$P_0 \{ -C_\varepsilon^{0''} = (P(0) + S(0))e^{-C_\varepsilon^0} - (N(0) + Q(0))e^{C_\varepsilon^0} - f$$

$$CL_0 \{ C_\varepsilon^0(0) = -V(0), C_\varepsilon^0(1/\sqrt{\varepsilon}) = 0.$$

On procède de même au voisinage de 1. Les problèmes  $P_0$  et  $P_1$  avec les conditions aux limites  $CL_0$  et  $CL_1$  respectivement sont résolus aisément par Colsys.

*Remarque :* Comme la concentration en charges fixes ( $f$ ) est supposée constante le terme de réaction n'influe pas sur le potentiel. Nous disposons de résultats expérimentaux dans les deux cas : avec réaction et sans réaction. Il s'avère que la réaction enzymatique a une grande influence sur la distribution des charges fixes. L'hypothèse d'une concentration en charges fixes constante dans la membrane n'est donc pas satisfaisante dans le cas avec réaction. Nous présentons donc seulement les résultats numériques obtenus dans le cas sans réaction.

Les figures (2) à (5) et la figure (6) représentent respectivement les profils des concentrations et celui du potentiel dans l'épaisseur de la membrane et ceci pour différentes valeurs de  $s_1$ . Les potentiels de Donnan sont clairement mis en évidence dans les couches limites. Par la mesure, seules sont accessibles les différences de potentiel. Le tableau 2 fournit les différences de potentiel obtenues numériquement et expérimentalement. L'excellent accord entre les résultats numériques obtenus par cette méthode, ceux obtenus par la méthode précédente, les résultats expérimentaux confirment la validité de la méthode des correcteurs pour cette application.

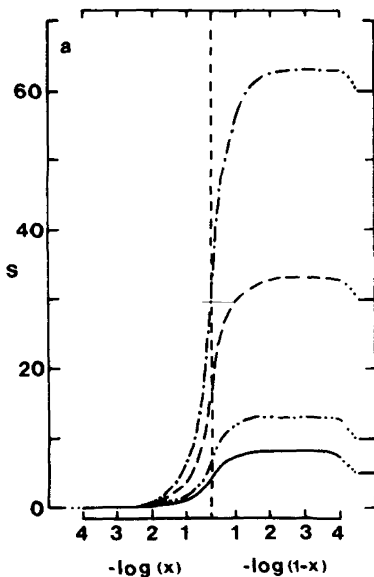


Figure 2.

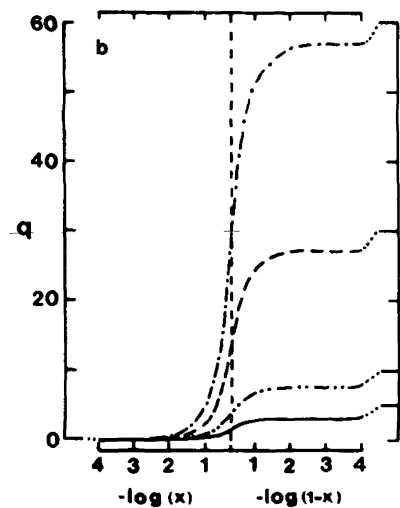


Figure 3.

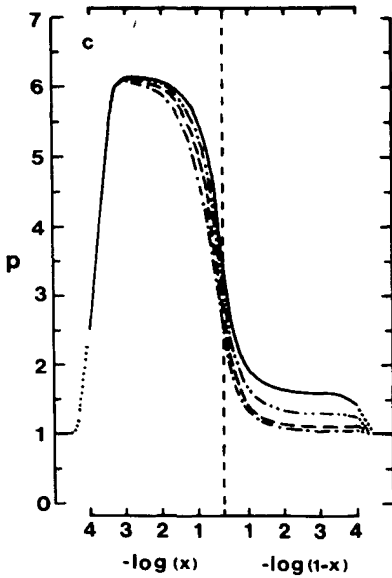


Figure 4.

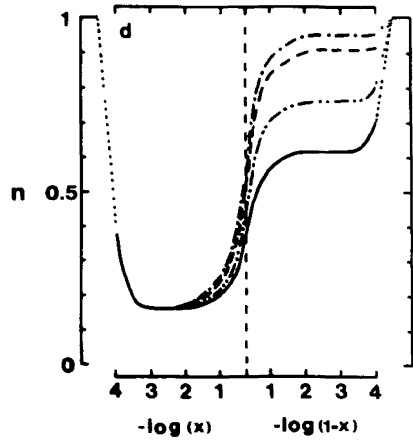


Figure 5.

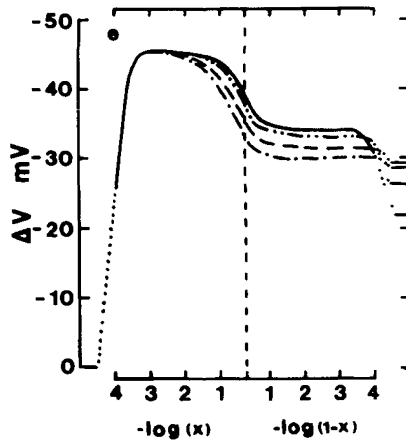


Figure 6.

En réalité les expériences réalisées sur des membranes porteuses d'enzymes montrent une grande influence de la réaction enzymatique sur le potentiel. La réaction enzymatique a pour effet de diminuer la différence de potentiel.

Un modèle permettant de prendre en compte véritablement la réaction enzymatique est obtenu en considérant la concentration en charges fixes comme fonction du pH local dans la membrane et par conséquent comme fonction d'un produit  $p_2$  accompagnant le produit  $r$ .

Dans ce cas, l'étude asymptotique n'est plus immédiate et c'est pour cette raison que nous avons testé une méthode « classique » de continuation seulement sur le problème de diffusion sans réaction car nous ne connaissons pas assez précisément les relations permettant de définir  $f$  en fonction de  $p_2$ .

### Méthode de continuation

Nous présentons ci-dessous la résolution du problème ( $P$ ) par une méthode de continuation programmée dans le code Auto [3].

Auto est capable d'effectuer la continuation d'une solution du système d'équations différentielles ordinaires :

$$u'(x) = f(u(x), \lambda), \quad 0 < x < 1; \quad u, f \in R^n, \quad \lambda \in R^{(n_\lambda)}$$

avec les conditions aux limites

$$b(u(0), u(1), \lambda) = 0, \quad b \in R^{(n_b)}$$

pourvu que

$$n_\lambda = n_b - n + 1.$$

Ici  $n_\lambda = 4$ ,  $n_b = 10$  et  $n = 7$ .

Auto utilise une méthode de collocation et un maillage adaptatif.

### Équations

$$s' = - (J_s/D_s) + se$$

$$p' = - (J_p/D_p) + pe$$

$$n' = - (J_n/D_n) - ne$$

$$q' = - ((J - J_n)/D_q) - qe$$

$$r' = - ((J - J_p - J_s)/D_s) + re$$

$$e' = (1/\varepsilon_1) (s + p + r - n - q - \mu f) \quad (\varepsilon_1 = (1 - \mu) \varepsilon_0 + \mu \varepsilon)$$

$$J'_s = - sG(s)/D_s$$

### Conditions aux limites

$$p(0) = p_0 = p(1); \quad n(0) = n_0 = n(1); \quad r(0) = r(1) = 0$$

$$s(0) = \mu s_0; \quad s(1) = 0; \quad q(0) = \mu s_0; \quad q(1) = 0.$$



### Paramètres

$\mu$  est le paramètre de continuation Il varie entre 0 et 1

$$J = J_p + J_s + J_r = J_n + J_q \text{ est constant sur } [0, 1]$$

$J_p, J_n$  sont les flux en ions positifs et négatifs de la solution

$J, J_p, J_n$  peuvent être considérés comme des paramètres car  $J', J'_p, J'_n$  sont nuls sur  $[0, 1]$

*État initial* ( $\mu = 0$ )

$$s = 0, p = p_0, r = 0, n = n_0, q = 0, e = 0$$

$$J = J_s = J_p = J_n = 0$$

On part d'un état initial symétrique avec une concentration en charges fixes nulle. Lorsque  $\mu$  augmente on dissymétrise le problème en agissant sur les conditions aux limites, on fait apparaître progressivement les couches limites en agissant simultanément sur  $\varepsilon$  et sur  $f$ .

Nous montrons aisément que l'état initial n'est pas isolé en linéarisant au point initial les équations ci-dessus.

### 3. CONCLUSION

Les différentes méthodes numériques employées ont montré un excellent accord avec les résultats expérimentaux comme en témoigne le tableau 2. Nous retenons la méthode des correcteurs pour son efficacité à résoudre le problème de diffusion dans le cas où la concentration en charges fixes est constante. Dans le cas où la concentration en charges fixes dépend du pH local dans la membrane nous devons nous tourner vers les méthodes de collocation (Colsys) ou (Auto).

Nous retenons (Auto) comme une méthode de continuation efficace pour continuer notre étude, ceci au vu des bons résultats obtenus d'une part et du temps de calcul relativement court pour une continuation d'états stationnaires, par rapport au temps nécessaire par Colsys.

## ANNEXE

LEMME 1 : Soient  $h \in L^2(0, 1)$ ,  $g \in L^2(0, 1)$  telles que :

$$0 \leq g(x) \leq MA \quad \text{pour tout } x \in [0, 1]$$

où  $A$  et  $M$  sont des constantes strictement positives.

Soient  $u_0, u_1$  deux réels positifs,  $\alpha_1 = \min(u_0, u_1)$ ,  $\beta_1 = \max(u_0, u_1, M)$ ,  $t$  une fonction positive et continue sur  $[0, 1]$ .

Sous ces hypothèses, il existe une et une seule solution de l'équation :

$$(1) \quad -u'' + hu' + (A + t)u = g.$$

vérifiant les conditions aux limites :

$$(2) \quad u(0) = u_0; u(1) = u_1.$$

De plus  $u \in H^2(0, 1)$  et vérifie :

$$(3) \quad \alpha_1 \leq u(x) \leq \beta_1 \quad \text{pour tout } x \in [0, 1]$$

$$(4) \quad \|u\|_{1,(0,1)} \leq C[\|g\|_0 + \|h\|_0 + \|h\|_0^2 + 1]^{1/2}.$$

*Preuve :*

La démonstration de ce lemme est due à B. Louro ; nous en rappelons les points essentiels.

Le lemme est tout d'abord montré pour des fonctions  $h$  continues. Dans ce cas, il existe bien une et une seule fonction  $u$  satisfaisant (1) et (2).

L'inégalité (3) est établie en caractérisant un extrémum éventuel pour  $x_0 \in ]0, 1[$  et en utilisant (1).

L'inégalité (4) est établie en appliquant la formule de Green à  $w = u - \tau$  avec  $\tau$  telle que  $w(0) = w(1) = 0$ .

Soit, par exemple  $\tau = u_0 + (u_1 - u_0)x$ , alors si  $\|\cdot\|_\infty$  désigne la norme dans  $L^\infty(0, 1)$

$$-w'' + hw' + (A + t)w = g - h(u_1 - u_0) - (A + t)\tau$$

et

$$\|w'\|_0^2 + \|A + t\|_\infty \|w\|_0^2 = \int_0^1 (g - h(u_1 - u_0) - (A + t)\tau) w \, dx \\ - \int_0^1 hw' w \, dx.$$

soit

$$\|w'\|_0^2 + \|A+t\|_0 \|w\|_0^2 \leq (\beta_1 - \alpha_1) [\|g\|_0 + (u_1 - u_0) \|h\|_0 + \beta_1 \|A+t\|_\infty + \|h\|_0 \|w'\|_0]$$

or

$$\|h\|_0 \|w'\|_0 \leq 1/2 [\|h\|_0^2 + \|w'\|_0^2]$$

d'où

$$\|w\|_1^2 \leq K(\beta_1 - \alpha_1) [\|g\|_0 + (u_1 - u_0) \|h\|_0 + 1/2 \|h\|_0^2 + \beta_1 \|A+t\|_\infty]$$

soit

$$\|u\|_1 \leq \|w\|_1 + \|\tau\|_1 \leq C[\|g\|_0 + \|h\|_0 + \|h\|_0^2 + 1]^{1/2} \quad \blacksquare$$

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] V ASCHER, J CHRISTIANSEN et R D RUSSEL, *A Collocation Solver for Mixed Order Systems of Boundary Value Problems*, Technical Report 77-13 Nov 1977
- [2] T REE CHAY et NORMAN, J ZABUSKY, *Dual-Mode Potential Oscillations on a Immobilized Acetylcholinesterase Membrane System*, Journal of Biological Physics Vol 11, 1983
- [3] E J DOEDEL et J P KERNEVEZ, *Software for Continuous problems in ordinary differential equations with applications*, Technical Report, Applied Mathematics, Cal Inst of Technology, 1985
- [4] A FRIBOULET, *Excitabilité et instabilités de membranes artificielles porteuses de fonctions biologiques*, These, Université de Compiègne, France, 1980
- [5] J HENRY et B LOURO, *Comptes rendus a l'Académie des Sciences*, Tome 301, Serie 1, n° 16, p 763, 1985
- [6] J J LIONS, *Perturbations Singulieres dans les Problemes aux Limites et en Contrôle Optimal*, Springer-Verlag, Vol 323
- [7] H OSHIMA et S OHKI, *Donnan Potential and Surface Potential of a Charged Membrane*, Journal of Biophysics, Vol 47, 1985