AUTOMATES MOLECULAIRES ET CINETIQUE CHIMIQUE

Jérôme RANDON
Laboratoire de Sciences Analytiques
Bat.308, Université Claude Bernard
43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex

Dans les problèmes de cinétique chimique, on est très rapidement confronté à des équations différentielles à résoudre pour connaître les concentrations de chaque espèce au cours du temps. Si l'on aborde le problème d'un point de vue probabilistique et statistique (méthode stochastique), les outils mathématiques bien que plus simple à manipuler peuvent encore être un obstacle à l'acquisition du concept élémentaire étudié. Au préalable à ces approches mathématiques, une approche plus intuitive et imagée peut être introduite.

Nous avons précédemment décrit un modèle d'automates moléculaires permettant de présenter de façon visuelle et dynamique le processus de diffusion moléculaire. Nous allons voir ici comment cette technique peut être adaptée aux problèmes de cinétique chimique dans le cas de réactions de premier ordre.

La technique de simulation par automates moléculaires est caractérisée par sa très grande simplicité mathématique et informatique. Cette technique permet de reconstituer le comportement macroscopique d'un ensemble d'objets à partir des lois microscopiques qui gouvernent le comportement de chaque objet de l'ensemble. Elle se résume en trois étapes :

- Elaborer une loi de comportement des objets d'un ensemble.
- Appliquer cette loi de façon itérative à tous les objets de l'ensemble.
- Observer le comportement de l'ensemble au cours du temps.

I - Réaction A→B

L'objet que nous allons considérer dans cet article est la molécule. Un ensemble de N_m molécules identiques représente un échantillon soumis à une réaction

chimique. Par le mécanisme de réaction A→B, chaque molécule peut se présenter sous deux formes : A, le réactif ou B, le produit.

Dans chaque intervalle de temps, une molécule qui se trouve dans l'état A a une probabilité P_{AB} de passer à l'état B et une probabilité $1-P_{AB}$ de rester dans l'état A. Une molécule dans l'état B restera, elle, toujours dans l'état B.

La figure 1 représente l'algorithme de simulation par la technique des automates moléculaires des réactions de type A→B. Une molécule est choisie au hasard parmi les N_m molécules de l'ensemble. Si cette molécule est dans l'état A, un nombre entre 0 et 1 est tiré au hasard. Si ce nombre est inférieur à la probabilité de changement d'état P_{AB}, la molécule passe dans l'état B sinon elle reste dans l'état A. On répétera cette procédure de choix de molécule et de changement d'état tout au long de la simulation. L'unité de temps de la simulation (le cycle) est définie de façon telle qu'un cycle correspond à la sélection de N_m molécules.

Figure 1 : *Algorithme de simulation de la réaction chimique A →B.*

1. Définir le nombre de molécule N_m et la probabilité de changement d'état P_{AB}.
2. Mettre toutes les molécules dans l'état A.
3. Répéter N_m fois
   - Choisir une molécule au hasard
   - Si la molécule est dans l'état A alors
     . Choisir au hasard un nombre $0<h<1$
     . Si $h<P_{AB}$ la molécule passe dans l'état B
4. Répéter depuis le point 3.

La figure 2 représente l'évolution du nombre de molécules dans l'état A pour trois simulations effectuées sur 100000 molécules (différentes valeurs de P_{AB}). La probabilité de changement d'état P_{AB} agissant de façon identique à la constante de vitesse de la réaction chimique, on observe de façon classique une

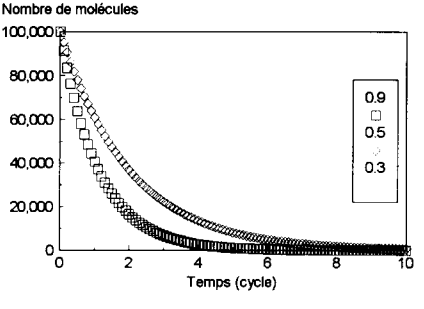

Figure 2 : *Evolution du nombre de molécules dans l'état A en fonction du temps pour une réaction du type A→B. Configuration initiale : 100000 molécules dans l'état A. Trois valeurs différentes de P_{AB} (0,9, 0,5 et 0,3).*

décroissance exponentielle du nombre de molécules dans l'état A en fonction du temps. Le temps de demi-réaction peut être déterminé, en bon accord avec l'équation théorique $t_{1/2} = \ln 2 / P_{AB}$ (valeurs expérimentales 0,769, 1,389 et 2,308 pour des valeurs théoriques respectives de 0,770, 1,386 et 2,310).

II - Equilibre A↔B

L'équilibre A↔B n'est que l'extension de la simulation précédente, les molécules dans l'état B étant susceptibles cette fois-ci de revenir dans l'état A. On définira donc une probabilité de changement d'état P_{BA} pour les molécules dans l'état B, ces molécules ayant une probabilité $1-P_{BA}$ de rester dans l'état B. L'algorithme de simulation est décrit sur la figure 3.

***Figure 3** : Algorithme de simulation d'équilibre chimique A↔B.*

1. Définir le nombre de molécule N_m et les probabilités de changement d'état P_{AB} et P_{BA}.
2. Mettre toutes les molécules dans l'état A.
3. Répéter N_m fois
   - Choisir une molécule au hasard (état i)
   - Choisir au hasard un nombre $0<h<1$
   - Si $h<P_{ij}$ la molécule passe dans l'état j
4. Répéter depuis le point 3.

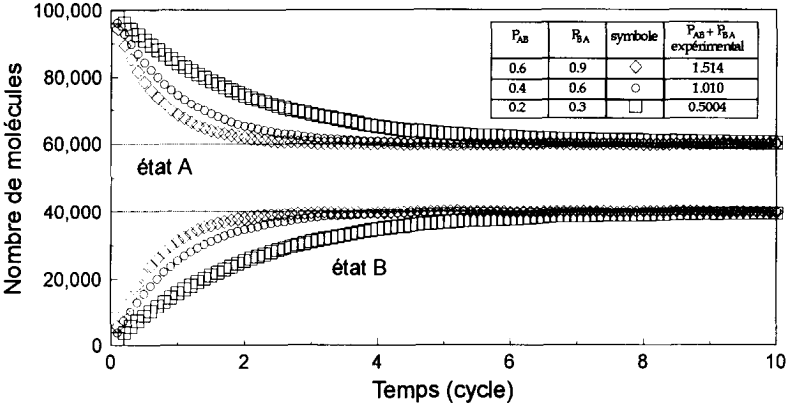

***Figure 4** : Evolution du nombre de molécules dans chaque état A et B en fonction du temps pour un équilibre du type A↔B pour plusieurs couples (P_{AB}, P_{BA}). Configuration initiale : 100000 molécules dans l'état A.*

La figure 4 représente le nombre de molécules dans chaque état pour une constante d'équilibre $K=P_{AB}/P_{BA}$ égale à 2/3 pour différents couples de valeurs (P_{AB}, P_{BA}). L'équation cinétique classique peut être facilement redémontrée à partir de la formule classique $d[A]/dt = -P_{AB}[A]+P_{BA}[B]$. Elle est de la forme :

$$\mathrm{Ln}\left([A]-\frac{P_{BA}}{P_{AB}+P_{BA}}[A]_0\right)=\mathrm{Ln}\left(\frac{P_{AB}}{P_{AB}+P_{BA}}[A]_0\right)-(P_{AB}+P_{BA}).t \qquad (1)$$

L'ajustement des données expérimentales sur cette droite permet d'obtenir la valeur expérimentale $P_{AB}+P_{BA}$, le rapport de ces deux probabilités étant obtenu par le rapport du nombre de molécules dans chaque état N_B/N_A. L'agrément entre les valeurs expérimentales et théoriques est excellent montrant ainsi la faisabilité de la simulation avec un nombre de 'molécules simulées' très faible comparé au nombre de molécules dans un échantillon réel.

III - Equilibres A↔B↔C

L'extension de l'algorithme précédent permet de passer directement aux problèmes à deux équilibres : il est cette fois-ci nécessaire de définir trois états possibles A, B et C, et quatre probabilités de transfert P_{AB}, P_{BA}, P_{BC} et P_{CB}.

Les figures 5-1, 5-2 et 5-3 représentent le nombre de molécules dans chacun des

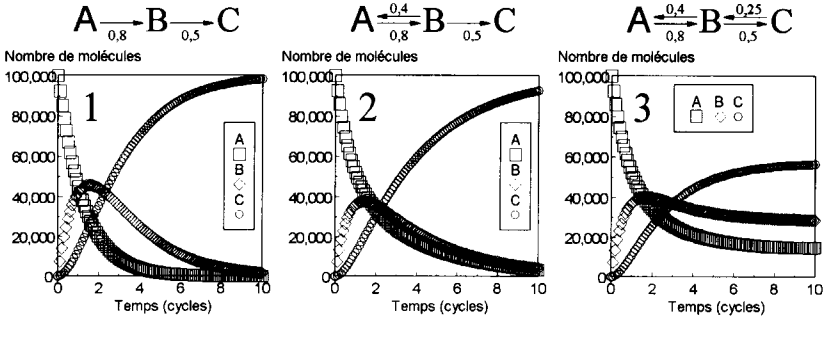

Figure 5 : Evolution du nombre de molécules dans chaque état A, B et C en fonction du temps pour des équilibres successifs. Configuration initiale : 100000 molécules dans l'état A.

trois états A, B et C en fonction du temps pour une simulation effectuée avec 100000 molécules initialement dans l'état A (cas des équilibres successifs). La figure 5-1 représente deux réactions successives type $A \rightarrow B \rightarrow C$ (P_{AB}=0,8, P_{BA}=0, P_{BC}=0,5, P_{CB}=0); la figure 5-2 représente un équilibre suivi d'une réaction $A \leftrightarrow B \rightarrow C$ (P_{AB}=0,8, P_{BA}=0,4, P_{BC}=0,5, P_{CB}=0); et la figure 5-3 représente deux équilibres $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$ (P_{AB}=0,8, P_{BA}=0,4, P_{BC}=0,5, P_{CB}=0,25).

Le même programme est utilisé dans les problèmes d'équilibres compétitifs. Dans ce cas, l'état B est choisi comme état initial de l'ensemble des molécules. Les

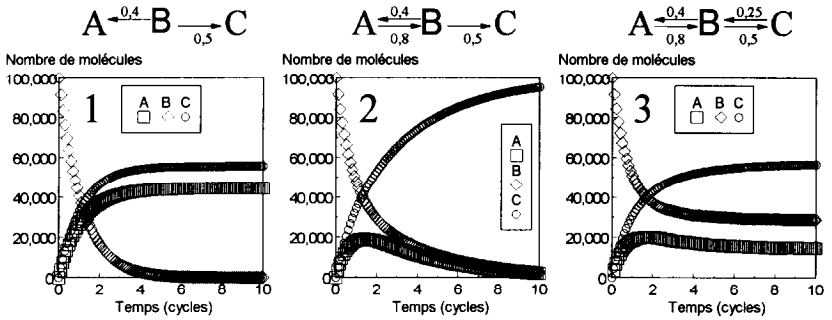

***Figure 6** : Evolution du nombre de molécules dans chaque état A, B et C en fonction du temps pour des équilibres compétitifs. Configuration initiale : 100000 molécules dans l'état B.*

figures 6-1, 6-2 et 6-3 représentent le nombre de molécules dans chacun des trois états A, B et C en fonction du temps pour une simulation effectuée avec 100000 molécules initialement dans l'état B.

La figure 6-1 décrit deux réactions compétitives $B \rightarrow C$ et $B \rightarrow A$ (P_{AB}=0, P_{BA}=0,4, P_{BC}=0,5, P_{CB}=0); la figure 6-2 décrit une réaction $B \rightarrow C$ en compétition avec un équilibre $B \leftrightarrow A$ (P_{AB}=0,8, P_{BA}=0,4, P_{BC}=0,5, P_{CB}=0); et la figure 6-3 décrit deux équilibres $B \leftrightarrow A$ et $B \leftrightarrow C$ en compétition (P_{AB}=0,8, P_{BA}=0,4, P_{BC}=0,5, P_{CB}=0,25).

De nombreuses simulations peuvent être réalisées en modifiant les paramètres P_{AB}, P_{BA}, P_{BC} et P_{CB}. L'extension à des schémas d'équilibres plus complexes ne pose aucun problème particulier.

Conclusion

Des simulations de réactions chimiques présentant des cinétiques de premier ordre ont été réalisées par la technique des automates moléculaires pour trois systèmes classiques : une réaction, un équilibre, deux équilibres ou réactions. L'écriture de ces programmes qui ne contiennent qu'une cinquantaine de lignes de code est accessible à de nombreux étudiants, cette écriture pouvant être la mise en oeuvre de connaissances informatiques. L'étudiant crée alors un système dynamique, évolutif dans le temps, sans avoir à manipuler d'équations mathématiques.

Les équilibres chimiques ne peuvent plus être perçus comme des systèmes statiques où les molécules seraient figées dans un état donné mais ils seront perçus comme des systèmes dynamiques dans lesquel les molécules passent de façon incessante d'un état dans un autre.

Un programme, dans lequel l'aspect visuel de cette dynamique est mis en avant en utilisant la technique des automates moléculaires, est disponible auprès de l'auteur.

Bibliographie

- A.BRIGUET, 'Examen de quelques processus stochastiques simples', B.U.P., sup. 605, 1205 (1978).
- F.EPAILLARD et J.C.PONCIN, 'Application des processus stochastiques à la cinétique chimique', B.U.P., sup. 717, 1 (1989).
- J.RANDON, 'Au hasard de la diffusion : simulation par automates moléculaires', B.U.P.