

SIMULATION DE CINÉTIQUES PAR LA TECHNIQUE DES AUTOMATES MOLÉCULAIRES

Jérôme RANDON

*Laboratoire des Sciences Analytiques, bât. 308
Université Claude Bernard-Lyon I
43 du boulevard du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne Cedex
randon@univ-lyon1.fr*

Alors que la thermodynamique s'intéresse aux états initial et final d'une transformation chimique, un des objectifs de la cinétique est de retracer le parcours entre ces deux états en considérant l'ensemble des étapes intermédiaires et leur déroulement dans le temps.

Une telle étude conduit à l'élaboration d'un diagramme représentant l'évolution des concentrations des différents corps chimiques (réactifs, intermédiaires réactionnels et produits) en fonction du temps.

Pour aboutir à cette représentation, on peut résoudre un système d'équations différentielles établi à partir de l'ensemble des réactions élémentaires impliquées dans la transformation. Ceci nécessite toutefois un minimum de connaissances en mathématiques et un certain degré d'abstraction.

Plutôt que d'utiliser de telles méthodes, mathématiques ou numériques, nous allons considérer ici les événements microscopiques se produisant à l'échelle moléculaire. La transformation chimique observée à l'échelle macroscopique n'est que le résultat d'une succession de rencontres et de réactions élémentaires se produisant à l'échelle microscopique. Il suffit donc de simuler un grand nombre de ces événements pour retrouver la cinétique de la réaction.

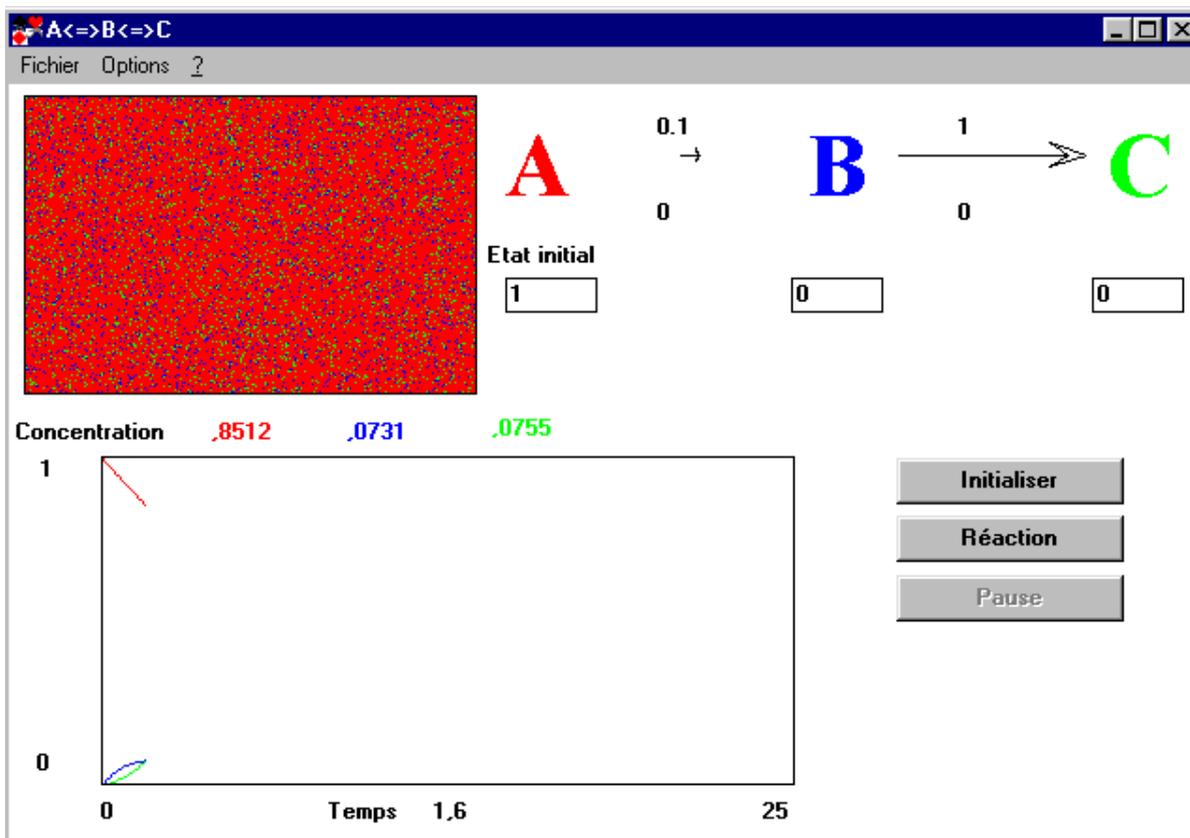
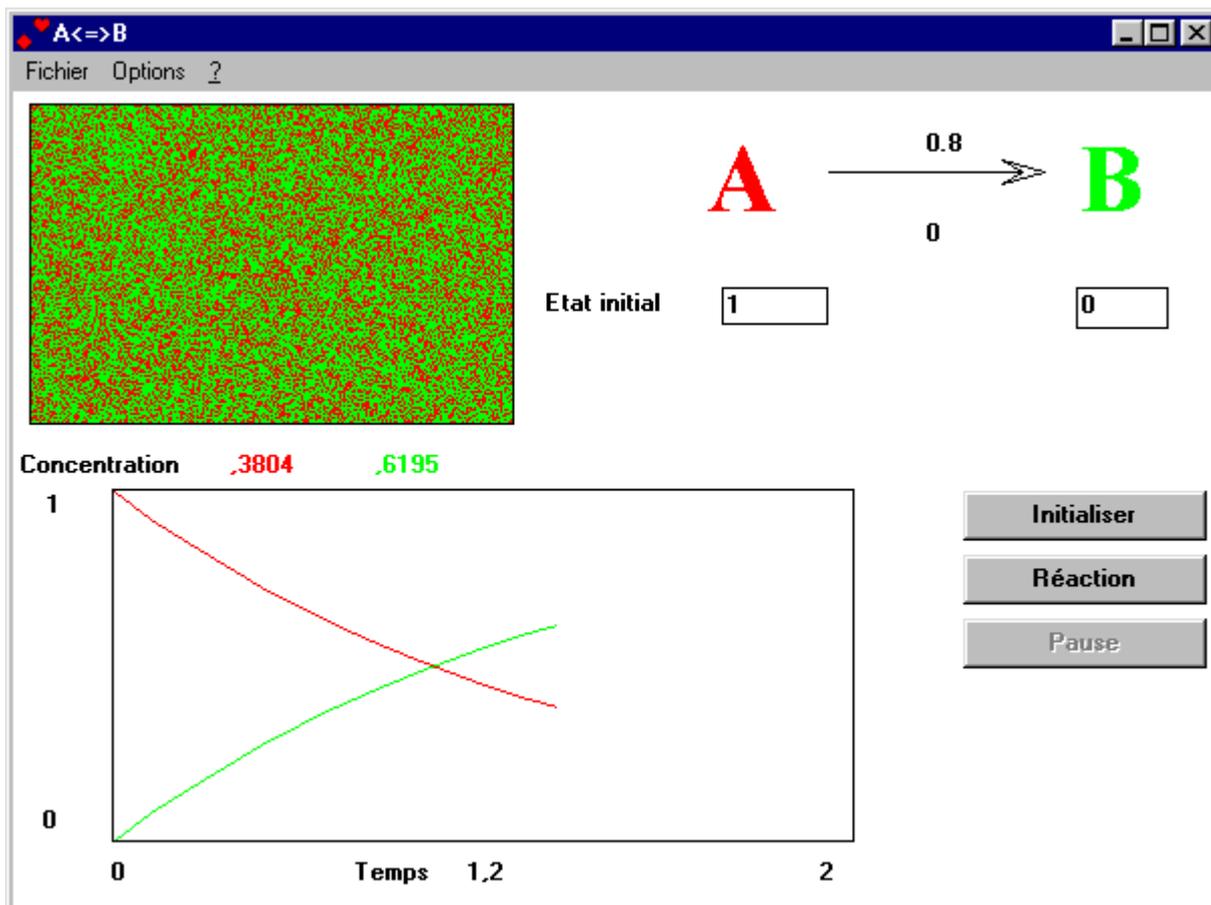
On va ainsi pouvoir reconstruire le diagramme classique, concentration en fonction du temps (qui est la représentation macroscopique communément utilisée), et on va aussi pouvoir "jouer le film" de la réaction dans le monde microscopique.

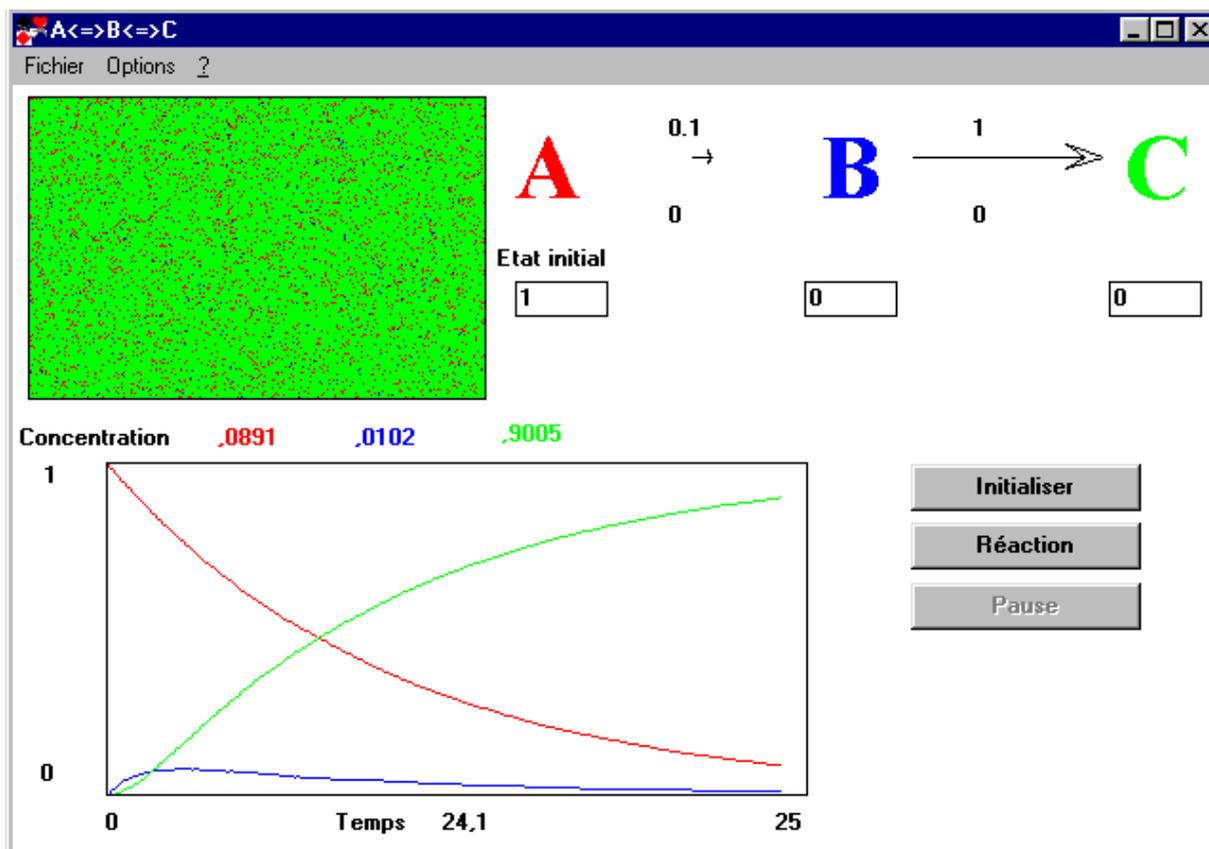
Pour effectuer simultanément ces deux opérations, l'écran est divisé en deux zones :

- une zone supérieure, microscopique, dans laquelle les molécules sont représentées par des pixels (points de l'écran) ayant une couleur spécifique pour chaque corps,
- une zone inférieure, macroscopique, dans laquelle la concentration des différents corps est représentée en fonction du temps.

A chaque corps est affectée une couleur. Par exemple, les molécules de type A apparaîtront en rouge tandis que les molécules de type B apparaîtront en bleu. Si un point est de couleur blanche, cela signifie qu'aucune molécule n'est présente.

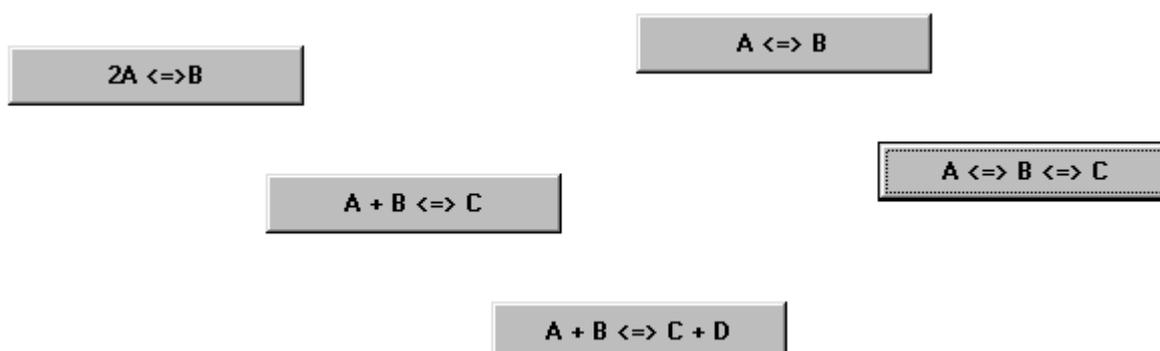
Ainsi, lorsqu'une molécule réagit, la couleur du pixel correspondant est modifiée dans le monde microscopique et le diagramme macroscopique concentration = f(temps) est mis à jour.





1. Différents types de réactions

Nous nous intéressons à trois grands types de réactions élémentaires, monomoléculaires et bimoléculaires (homo et hétérolytiques). Ces trois grands types de réaction permettront de traiter ultérieurement une grande variété de réactions et équilibres, aussi bien pour des réactions isolées que pour des réactions successives et compétitives.



2. Algorithme de simulation

Nous considérons un ensemble composé de molécules de type A et de type B. 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. De façon identique, une molécule dans l'état B a une probabilité P_{BA} de passer à l'état A et une probabilité $1-P_{BA}$ de rester dans l'état B. On définira de même les autres probabilités de changement d'état en fonction du type de réaction étudié.

Une molécule est choisie au hasard parmi les 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.

Il suffit alors de répéter cette procédure de choix de molécule et de changement d'état tout au long de la simulation et de réactualiser les représentations microscopique et macroscopique de système au cours de son évolution.

3. Le traitement des données

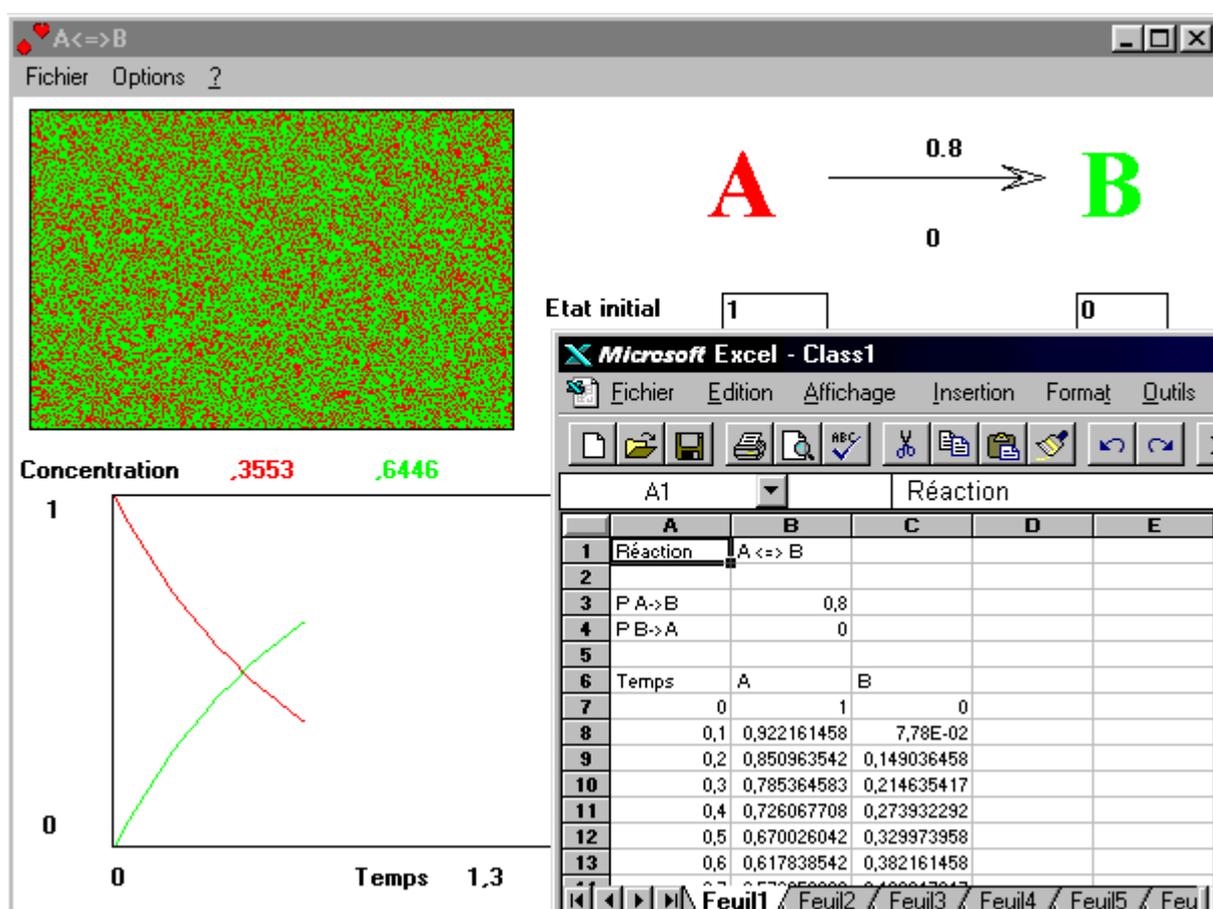
Les données brutes de la simulation (concentration de chaque corps en fonction du temps) ne peuvent pas être manipulées dans le logiciel excepté par modification des échelles de représentation.

Ce choix est volontaire.

Il est important :

- que l'apprenant puisse avoir une très grande liberté dans le traitement des données et qu'ainsi, il ne soit pas limité par des traitements prédéfinis,
- qu'il crée lui-même le traitement à effectuer en fonction de l'objectif qu'il s'est fixé (il n'appuiera pas au hasard sur des boutons jusqu'à obtenir des points alignés).

Pour permettre un traitement aisé des données, celles-ci peuvent être sauvegardées sous un format ASCII délimité, ou bien exportées automatiquement vers un tableur (EXCEL 5.0 ou 7.0).

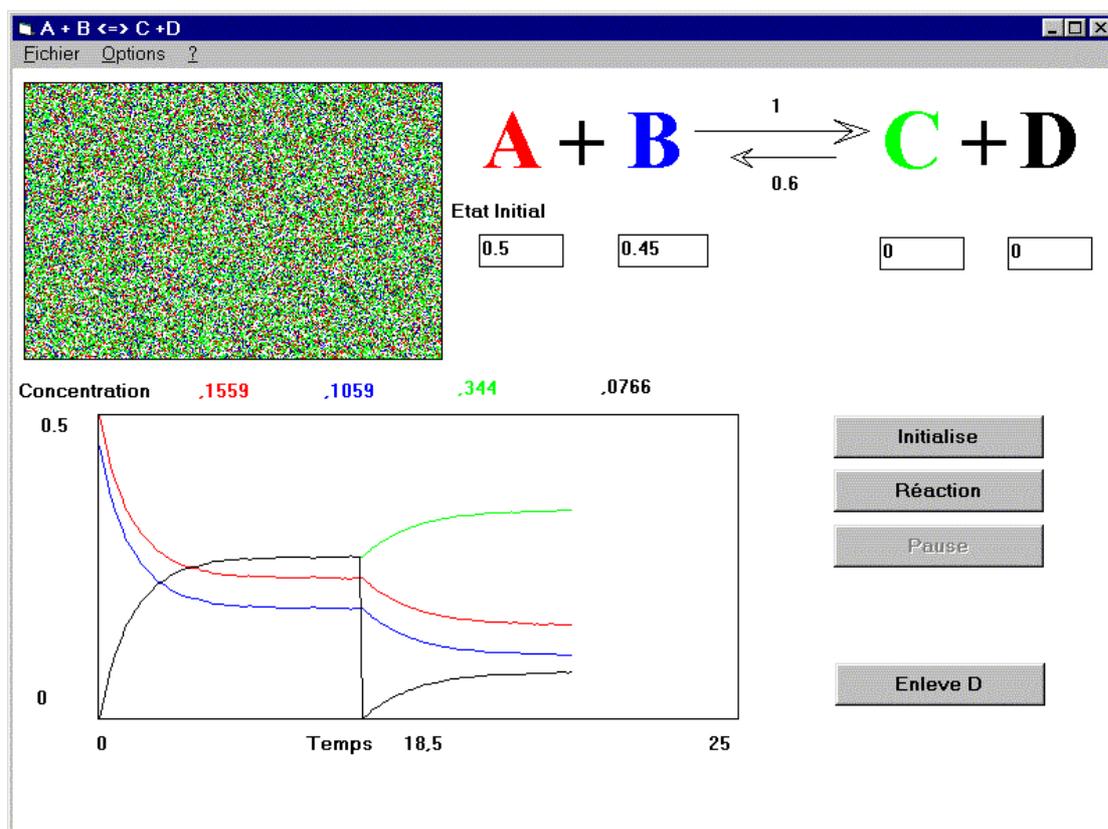


Le tableur permet alors tous les modes de traitement des données à l'initiative de l'apprenant.

4. Quelques aspects pouvant être traités par le logiciel

Beaucoup d'exemples peuvent être illustrés de façon dynamique :

- La vitesse de disparition d'un réactif,
- Influence de la concentration sur la vitesse de disparition d'un réactif,
- Influence de P_{AB} sur la vitesse de disparition d'un réactif,
- Le temps de demi-réaction,
- Détermination de l'ordre d'une réaction,
- Les réactions successives,
- Les réactions compétitives,
- Le mélange d'équilibre et de réaction,
- L'équilibre,
- La constante d'équilibre,
- Les déplacements d'équilibre (exemple ci-dessous).



5. Logiciel

Ce logiciel Cinétique par automates moléculaires, distribué par Langage et Informatique, fait partie d'une série de logiciels (Cinétique, Diffusion, Chromatographie) qui sont basés sur le double mode de représentation, monde microscopique et monde macroscopique, et qui effectuent des simulations par la technique des automates moléculaires (voir Les automates moléculaires : cinétique, diffusion et chromatographie, actes de ces journées) .

Une version de démonstration du logiciel de cinétique, avec des exemples d'utilisation et les paramètres pour illustrer ces exemples, est disponible sur le réseau à l'adresse : <http://www.univ-lyon1.fr/nte/soft/jr/cinetique/CineAuto.html>

6. Bibliographie

Randon J., La cinétique dynamique : simulation à l'échelle moléculaire, *7^{èmes} Journées Informatique et Pédagogie des Sciences Physiques*, Bordeaux, INRP-UDP, 1996, 273-274.
Randon J., Automates moléculaires et cinétique chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol 90, 1996, 101-106.