

391

CHIMIE

N° d'ordre : 511

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.

A. O. 12 553

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Patrick HANUSSE**

**Contribution à l'étude des systèmes dissipatifs chimiques.  
Simulation par une méthode de Monte-Carlo.  
Étude d'une réaction oscillante.**

*Soutenu le 10 mai 1976, devant la Commission d'Examen :*

MM. A. PACAULT .....	<i>Président</i>
I. PRIGOGINE .....	<i>Examineur</i>
J. CHANU .....	} <i>Rapporteurs</i>
M. PTAK .....	
A. MARCHAND .....	

*A mes parents,*

*A ma femme*

## AVANT-PROPOS

*Ce mémoire rapporte, si c'est possible, le travail exécuté au Centre de Recherche Paul Pascal du C.N.R.S. depuis plus de cinq ans. Aucune recherche de ce type n'était en cours alors dans ce laboratoire, lorsque Monsieur le Professeur A. PACAULT nous accueillit. La thermodynamique était depuis longtemps de ses préoccupations. La première structure spatiale expérimentale venait d'être découverte. Il nous proposait donc de regarder cela de plus près. C'est avec un intérêt croissant que nous abordions ce sujet passionnant, sans cependant savoir où cela nous mènerait, ce qui n'allait pas sans quelques inquiétudes.*

*Nous devons remercier ici tout spécialement Monsieur le Professeur PACAULT qui nous a constamment apporté les conditions d'une recherche ouverte, favorables à l'éclosion d'idées nouvelles, à l'abri des soucis administratifs en particulier. Nous lui sommes reconnaissant pour son soutien constant et particulièrement pour la disponibilité qu'il a toujours eue à notre égard malgré la lourdeur de sa charge. Devons-nous ajouter que ses qualités nous ont impressionné, influencé, formé ?*

*Ceci nous mena tout d'abord vers la soutenance d'une thèse de Docteur-Ingénieur. L'intérêt croissant que la communauté scientifique portait à ce domaine, la connaissance que nous en avons acquise, justifia le développement de ces recherches dans notre laboratoire où, sous la direction de Monsieur PACAULT, se créa un groupe qui, à ce jour, s'intéresse aux problèmes expérimentaux aussi bien qu'aux problèmes théoriques qui s'y rapportent.*

*Le Professeur I. PRIGOGINE, de l'Université Libre de Bruxelles, le maître en la matière, a toujours considéré nos travaux avec intérêt. Sa personnalité, ses travaux nous ont fortement inspiré. Notre travail se situe donc dans la lignée de l'Ecole de Bruxelles dont il est le fondateur. Les contacts que nous avons eus avec lui et ses collaborateurs nous ont été d'un grand secours. Nous lui en sommes très reconnaissant.*

*Monsieur le Professeur CHANU suit depuis longtemps nos travaux. Il nous a toujours soutenu et encouragé dans la voie que nous avons choisie, particulièrement dans les moments difficiles où nous devions convaincre de l'intérêt d'une recherche, nouvelle pour beaucoup. Qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude.*

*Monsieur le Professeur PTAK, du Centre de Biologie Moléculaire d'Orléans, connaît déjà nos travaux puisqu'il invita Monsieur PACAULT et nous-même à les présenter au C.B.M. Il a bien voulu siéger dans notre jury ; nous l'en remercions vivement.*

*Monsieur le Professeur MARCHAND s'est intéressé depuis longtemps au travail de notre groupe et plus spécialement à celui-ci. Son travail sur les interactions proie-prédateur dans la croissance bactérienne relève des mêmes préoccupations. Nous le remercions d'avoir bien voulu juger nos travaux.*

*Il est clair qu'à des degrés variés, aux divers stades de son avancement, nombre de personnes ont inspiré, favorisé ce travail et permis son aboutissement. Nous pensons à Messieurs SANCHEZ, De KEPPEL, MOINEAU et Madame MAURAT, et à tous ceux qui ont constitué notre environnement quotidien ou momentané.*

*Tous ont permis, nous le croyons, de faire de nous un chercheur heureux.*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES  
DISSIPATIFS CHIMIQUES  
SIMULATION PAR UNE METHODE DE MONTE-CARLO  
ETUDE D'UNE REACTION OSCILLANTE

---

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>CHAPITRE I : ELEMENTS DE THEORIE THERMODYNAMIQUE</u> .....	3
1 - Introduction .....	5
2 - Résumé de la théorie thermodynamique .....	8
<u>CHAPITRE II : ETUDE DES EQUATIONS CINETIQUES</u> .....	13
1 - Introduction .....	15
2 - Modèles de systèmes dissipatifs chimiques .....	17
3 - Théorie cinétique de la stabilité .....	20
A - THEORIE GENERALE .....	20
B - SYSTEMES HOMOGENES.....	22
1/ <i>Méthode d'analyse</i> .....	22
2/ <i>Résultats généraux</i> .....	24
3/ <i>Systèmes à une espèce intermédiaire</i> .....	25
4/ <i>Systèmes à deux espèces intermédiaires</i> .....	25
5/ <i>Systèmes à trois espèces intermédiaires</i> .....	26
6/ <i>Systèmes à quatre espèces intermédiaires</i> .....	27
7/ <i>Systèmes à cinq espèces intermédiaires</i> .....	30
C - SYSTEMES INHOMOGENES.....	32
1/ <i>Systèmes à une espèce intermédiaire</i> .....	32
2/ <i>Systèmes à deux espèces inte.médiaires</i> .....	33
3/ <i>Systèmes à trois espèces intermédiaires</i> .....	33
<u>CHAPITRE III : SIMULATION DES SYSTEMES CHIMIQUES - METHODE DE MONTE-CARLO.</u>	35
1 - Introduction .....	37

2 - Simulation par une méthode de Monte-Carlo .....	39
A - GENERALITES.....	39
B - CONTRIBUTIONS ANTERIEURES.....	41
C - PRESENTATION D'UN MODELE DE SIMULATION.....	42
1/ Principe de la méthode.....	42
2/ Calcul des paramètres.....	44
3/ Mise en oeuvre et performances.....	45
4/ Les deux utilisations de la méthode.....	46
<b>CHAPITRE IV : ETUDE D'UN SYSTEME DISSIPATIF CHIMIQUE MODELE .....</b>	<b>49</b>
<hr/>	
1 - Introduction .....	51
2 - Analyse en milieu homogène .....	52
3 - Analyse en milieu inhomogène .....	59
A - ANALYSE DE LA STABILITE.....	59
B - CYCLE LIMITE ET DIFFUSION.....	67
C - STRUCTURES OSCILLANTES.....	71
D - STRUCTURES FIXES .....	75
4 - Conclusion .....	82
<b>CHAPITRE V : LES FLUCTUATIONS DANS LES SYSTEMES DISSIPATIFS CHIMIQUES.....</b>	<b>83</b>
<hr/>	
1 - Introduction .....	85
2 - Equations cinétiques stochastiques .....	86
3 - Etudes des propriétés stochastiques par simulation .....	95
A - PROBLEMES DE SIMULATION .....	95
B - FLUCTUATIONS A L'EQUILIBRE.....	97
C - FLUCTUATIONS AUTOUR D'UN ETAT STATIONNAIRE STABLE.....	99
1/ Fluctuations homogènes.....	99
2/ Fluctuations locales.....	100
D - STABILISATION D'UN ETAT STATIONNAIRE INSTABLE.....	103
E - BISTABILITE ET NUCLEATION.....	105
4 - Conclusion .....	110
<b>CHAPITRE VI : ETUDE EXPERIMENTALE D'UN SYSTEME DISSIPATIF CHIMIQUE.....</b>	<b>111</b>
<hr/>	
1 - Introduction .....	113

A - REACTION DE BRAY .....	114
B - REACTION DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII .....	115
2 - Construction d'un système dissipatif .....	116
3 - Les états du système .....	119
A - NATURE DES ETATS.....	119
B - DIAGRAMME DES ETATS .....	119
C - TRANSITIONS ENTRE ETATS .....	121
1/ <i>Transition de première espèce - Multistationnarité..</i>	121
2/ <i>Transition de deuxième espèce .....</i>	122
4 - Conclusion .....	123
<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</u>	125
<u>APPENDICE DU CHAPITRE II .....</u>	131
Démonstration du théorème I.....	131
Méthode du "plan complexe" appliquée à un système à trois E.I..	133
Démonstration du théorème IV .....	136
Démonstration du théorème V .....	136
<u>APPENDICE DU CHAPITRE V .....</u>	139
Pseudo-potentiel cinétique du schéma d'Edelstein.....	139
<u>BIBLIOGRAPHIE .....</u>	141

## I N T R O D U C T I O N

---

Un système dissipatif chimique est un système qui, sous l'effet de contraintes, ne peut atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. Au maintien de ces contraintes, imposées par le milieu extérieur, est associée une consommation d'énergie ou de matière qui se fait à l'intérieur du système au cours de processus irréversibles. D'où l'adjectif "*dissipatif*" attribué au système, physique ou chimique, et aux phénomènes particuliers qui s'y produisent : les structures dissipatives.

Leur étude relève donc de la thermodynamique des processus irréversibles qui fournit le cadre conceptuel approprié, sans lequel le reste de la démarche perdrait non seulement une grande partie de sa cohérence, aussi bien dans ses motivations premières que dans ses conclusions, mais surtout son caractère de généralité.

Notre objet est plus spécialement le système chimique.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux conditions cinétiques de fonctionnement de ces systèmes afin de déterminer tout particulièrement les circonstances dans lesquelles peuvent, ou ne peuvent pas, apparaître les structures dissipatives.

L'étude analytique ainsi réalisée ne permet généralement pas d'analyser les structures elles-mêmes et surtout les mécanismes de leur formation. Une méthode de simulation du type Monte-Carlo devait nous permettre d'étudier la morphologie même de certaines structures, mais aussi des aspects essentiels de leur formation liés aux propriétés stochastiques des processus qui interviennent.

Ces divers aspects se traduisent dans les différents chapitres de ce mémoire.

Le chapitre I rappelle les antécédents thermodynamiques qui sous-tendent notre propos sans que nous les abordions eux-mêmes.

Le chapitre II relate notre contribution à l'étude des équations cinétiques déterministes.

Dans le chapitre III est présentée notre méthode de simulation de l'évolution des systèmes dissipatifs chimiques.

Une application de ces deux premiers chapitres conduit à l'étude d'un système modèle dans le chapitre IV.

Le chapitre V est consacré aux propriétés stochastiques.

Une illustration expérimentale apparaît dans le chapitre VI avec l'étude d'une réaction chimique oscillante.

CHAPITRE I

ELEMENTS DE THEORIE THERMODYNAMIQUE

## 1 - INTRODUCTION

Il est intéressant de préciser tout d'abord quelques termes généraux. Ces définitions nous permettront, non seulement de définir l'objet de notre étude et d'aborder la théorie thermodynamique, mais également de dégager, plus tard, des implications expérimentales.

Notre réflexion porte sur un objet d'étude que nous définissons comme un ensemble de variables ou de grandeurs. Nous décidons que cet ensemble est constitué de deux types de variables : des Contraintes et des Réponses. Les contraintes sont les variables contrôlées par l'expérimentateur. Les réponses sont les variables non-contrôlées par l'expérimentateur ; ce sont les grandeurs qu'il mesure. Nous définissons alors le Système (S) comme l'ensemble des réponses et le milieu extérieur (E) comme l'ensemble des contraintes. L'Etat du système est un ensemble de valeurs des réponses pour un ensemble donné de contraintes. Un état stationnaire est un état du système ne dépendant pas du temps ou périodique en fonction du temps. Nous parlerons alors d'état oscillant stationnaire.

Un système homogène est un système où la variable d'espace n'intervient pas. Dans un système inhomogène, les variables dépendent continûment de la variable d'espace, alors que dans un système hétérogène cette continuité n'est pas réalisée.

L'Equilibre du système est un état stationnaire dans lequel les valeurs des réponses sont homogènes et égales aux valeurs des contraintes associées, lorsque ces dernières sont isotropes. Un équilibre partiel est un équilibre établi pour certaines variables seulement.

La notion d'équilibre demande à être discutée. Considérons la variable température. Il est nécessaire de distinguer ce que contrôle l'expérimentateur, la température du thermostat, de celle qu'il mesure, celle du système. Dans le premier cas la température est une contrainte, dans le second une réponse, tant il est vrai que l'on ne contrôle jamais directement la température d'un système, mais seulement celle du thermostat qui constitue alors le milieu extérieur. Prétendre le contraire est précisément supposer que le système est à l'équilibre thermique, c'est-à-dire que la température "Réponse" est égale à la température "Contrainte". Ceci peut sembler banal : mais cette apparence de banalité, en fait, résulte de conceptions dues à l'habitude, or la Thermody-

namique des Processus Irréversibles, qui nous intéresse, n'est précisément pas la thermodynamique habituelle des états d'équilibre.

On peut aller plus loin et dire que, lorsqu'un ensemble de variables sont couplées par des relations de cause à effet, un équilibre partiel pour l'une des variables n'est pas possible sans que toutes les autres variables auxquelles elle est couplée soient aussi à l'équilibre. Si un équilibre partiel est possible, c'est donc que le système est formé de sous-systèmes indépendants. Nous verrons plus tard une application expérimentale de ces réflexions.

Compte tenu des couplages, des processus qui interviennent dans le système, il est possible que pour un jeu de contraintes données, le système n'atteigne jamais l'état d'équilibre, mais seulement un état stationnaire dit de non-équilibre.

Ces réflexions ont pour but de nous amener à la conclusion suivante : la notion de Contrainte et de Réponse, qui n'est pas seulement celle de système et milieu extérieur classique, mais qui donne une place essentielle à l'échange entre système et milieu extérieur, déborde et englobe les situations rencontrées dans l'étude des systèmes en équilibre.

Notons que si nous pouvons sans danger oublier de mesurer une réponse, il peut être dangereux d'oublier de contrôler une contrainte. Seul l'axiome du déterminisme nous permet de savoir quand nous avons oublié une contrainte utile, nécessaire ; il ne nous dit d'ailleurs pas laquelle. En effet, si pour un même jeu de contraintes l'expérience conduit à des résultats différents, c'est qu'il existe une contrainte que nous ne contrôlons pas\*. En ce sens nous ne sommes pas libres de choisir les contraintes.

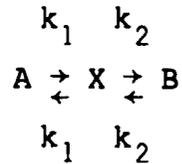
L'étude des systèmes soumis à des contraintes, donc non-isolés, constitue la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Nous la résumons dans le paragraphe suivant. Il s'agit de répondre à la question suivante. Que se passe-t-il lorsque les valeurs des contraintes sont progressivement écartées

---

\* Ceci ne s'oppose pas aux phénomènes d'hystérèses où l'histoire du système intervient. Dans ce cas plusieurs états du système sont possibles pour un même jeu de contraintes.

des valeurs compatibles avec l'établissement de l'état d'Equilibre ?

Pour fixer les idées considérons un système chimique ouvert, siège des réactions suivantes :



Supposons que l'expérimentateur ait la possibilité de fixer la concentration de A et de B. L'équilibre est atteint lorsque

$$k_1 A = k_{-1} X ; k_2 X = k_{-2} B$$

soit

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{eq} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = K$$

Si le rapport B/A a la valeur K, le système atteindra l'Equilibre. Qu'advient-il si ce rapport est progressivement écarté de cette valeur ?

Dès que la contrainte maintient le système éloigné de l'équilibre, celui-ci atteint un état stationnaire de non-équilibre. On peut montrer que si l'état stationnaire est proche de l'équilibre, il en a les caractéristiques : il est stable, et I. PRIGOGINE a établi dans cette situation le théorème de la production minimale d'entropie (1). Mais avec certains systèmes, si l'on s'éloigne suffisamment de l'équilibre, un phénomène nouveau apparaît : l'état stationnaire devient instable et le système évolue vers un nouvel état qui peut avoir des caractéristiques surprenantes : oscillations entretenues dans le temps, structuration spontanée dans l'espace, fixe ou se propageant, phénomènes de multistabilité et d'hystérèse. Ces "structures" formées et entretenues par apport d'énergie ou de matière qu'elles dissipent ont été appelées structures dissipatives. Elles sont fondamentalement différentes des structures d'équilibre qui se forment et se maintiennent au moyen de processus réversibles, par exemple un cristal. Dans ce cas la structure n'est que le résultat de la structure microscopique sous-jacente, alors que la structure dissipative, qui se forme au macroscopique, n'a pas d'équivalent morphologique au niveau microscopique.

## 2 - RESUME DE LA THEORIE THERMODYNAMIQUE

Historiquement, l'étude des structures dissipatives est étroitement liée au développement de la thermodynamique. La thermodynamique phénoménologique a d'abord eu pour objet l'étude des états d'équilibre. Une présentation complètement axiomatisée satisfaisante fait encore défaut. Néanmoins, l'axiomatique la plus courante comprend le premier principe ou principe de conservation de l'énergie, le deuxième principe ou principe de l'accroissement d'entropie, et le troisième principe en vertu duquel l'entropie d'une substance dans un état quantique unique est nulle.

Partant de cette axiomatique, bon nombre de résultats théoriques et pratiques sont déductibles, sous réserve que le système soit dans des états d'équilibre ou évolue réversiblement, ce qui revient au même.

L'étude des phénomènes fondamentalement irréversibles comme ceux dans lesquels interviennent des flux de matière, ou de chaleur, échappe évidemment à la thermodynamique des états d'équilibre, et sous l'influence en particulier de DE DONDER et ses élèves, PRIGOGINE, GLANSDORFF et VAN RYSSELBERGHE, etc..., s'est développée depuis une quarantaine d'années une thermodynamique des processus irréversibles qui semble un outil puissant de compréhension.

L'axiomatique de la thermodynamique des processus irréversibles est constituée des trois principes précédents auxquels il faut ajouter un quatrième axiome dit de l'équilibre local : les fonctions thermodynamiques d'état d'un système siège de processus irréversibles sont les mêmes, dans un élément de volume macroscopique, que celles du système à l'équilibre, lorsque ces fonctions sont exprimées en variables locales. Prenons un exemple cité par I. PRIGOGINE et P. GLANSDORFF (1). La détente d'un gaz dans une canalisation est un phénomène non homogène et irréversible, mais on supposera que localement, pression et température seront reliées par la relation

$$pv = RT$$

relation valable à l'équilibre.

On pourra donc écrire en variables locales les lois de conservations permettant de faire les bilans de masse, d'énergie, de quantité de mouvement.

L'équation de GIBBS

$$dU = T dS - P dV + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dN_{\gamma}$$

s'écrira en variable locale

$$du = T ds - P dv + \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} dn_{\gamma}$$

avec  $U, S, V$  énergie, entropie, volume du système,  $u, s, v$ , énergie, entropie, volume de l'unité de masse,  $\mu_{\gamma}$  potentiel chimique molaire,  $N_{\gamma}$  nombre de moles de l'espèce  $\gamma$  dans le système,  $n_{\gamma}$  nombre de moles par unité de masse. Cette équation permet de faire le bilan d'entropie qui s'exprime comme la somme de deux termes : un terme de flux résultant des échanges avec le milieu extérieur ( $d_e S$ ) et un terme de création, ou production d'entropie ( $d_i S$ ).

$$\frac{d_i S}{dt} = P(s) = \int_V \sigma |S| dV$$

$\sigma |S|$  production d'entropie par unité de volume et par unité de temps. Le second principe entraîne alors non seulement

$$d_i S > 0$$

mais  $\sigma |S| > 0$

Il n'est donc pas possible que la production d'entropie soit positive dans l'ensemble du système tout en étant négative en certains endroits.

L'axiome de l'équilibre local n'a pas la généralité des trois premiers, il n'est applicable que si les gradients ne sont pas trop importants et si les variations dans le temps ne sont pas trop rapides. Il résulte de l'analyse de sa validité (39, 40) que cette thermodynamique est impuissante à étudier les gaz raréfiés, les ondes de chocs, les turbulences et les plasmas par exemple.

La méthode habituelle d'étude des systèmes qui sont le siège de phénomènes irréversibles consiste à écrire, à partir des équations de bilan, la production d'entropie par unité de temps et par unité de volume. Elle prend naturellement des formes différentes suivant la nature du système étudié. On peut

montrer, par exemple, que la production d'entropie d'un système chimique échangeant avec le milieu extérieur du travail, de la chaleur, de la matière, et siège de  $r$  réactions chimiques\*, s'écrit :

$$\sigma |S| = \vec{J}_q \cdot \vec{X}_u + \sum_{\gamma} \vec{J}_{\gamma} \cdot \vec{X}_{\gamma} - \sum_r \mathcal{A}_r$$

$$\text{avec } \vec{X}_u = \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) ; \vec{X}_{\gamma} = \frac{\vec{F}_{\gamma}}{T} - \text{grad} \left( \frac{\mu_{\gamma}}{T} \right)$$

$$\mathcal{A}_r = - \sum_{\gamma} \mu_{\gamma} \nu_{\gamma r} \quad \text{affinité chimique}$$

$$\vec{J}_q \quad \text{flux de chaleur}$$

$$\vec{J}_{\gamma} = \rho_{\gamma} (\vec{v}_{\gamma} - \vec{v}) \quad \text{flux de diffusion}$$

$$J_r = \frac{d\xi_r}{dt} \quad \text{vitesse de réaction}$$

$F_{\gamma}$  force par unité de masse s'exerçant sur l'espèce  $\gamma$ .

$\mu_{\gamma}$  potentiel chimique massique

$\nu_{\gamma r}$  coefficient stoechiométrique de  $\gamma$  dans la réaction  $r$ .

$\vec{v}_{\gamma}$  vitesse du centre de gravité de l'espèce  $\gamma$

$\vec{v}$  vitesse du centre de gravité du système

$\xi_r$  degré d'avancement de la réaction  $r$ .

On remarque, et ceci semble se vérifier, quelle que soit la nature du système étudié, que la production d'entropie peut se mettre sous la forme d'une somme de produits de deux grandeurs, dont l'une est le flux  $J_k$  et l'autre une force généralisée  $X_k$ .

$$\sigma |S| = \sum_k J_k X_k > 0$$

---

\* Les forces de viscosités sont ici ignorées.

Le choix des flux et des forces n'est pas unique, et suivant la manière dont est fait ce choix, les déductions seront plus ou moins fructueuses et significatives.

L'exploitation d'une telle équation peut alors se faire en deux temps en adoptant une simplification dont les limites seront justifiées à posteriori. On construit une thermodynamique linéaire des processus irréversibles, en supposant que les effets (flux) sont proportionnels aux causes (forces). On pose donc

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

La production d'entropie s'écrit alors

$$\sigma = \sum_i \sum_k L_{ik} X_i X_k > 0$$

Ces relations, dites phénoménologiques, sont extrathermodynamiques. Elles contiennent les coefficients phénoménologiques  $L_{ik}$ . En s'appuyant sur le principe de microréversibilité, ONSAGER a démontré que la matrice des  $L_{ik}$  est symétrique (41,42).

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Ces coefficients doivent satisfaire au principe de CURIE.

La thermodynamique linéaire des processus irréversibles permet d'expliquer et de prévoir bon nombre de phénomènes dans lesquels des couplages inattendus échappaient à d'autres analyses. Citons les effets thermocinétiques, l'effet Soret, les effets thermomoléculaires, etc..

Cependant, bien d'autres phénomènes, comme la réaction chimique, ne peuvent être traités dans le cadre de cette simplification ; il s'est alors développé une thermodynamique non-linéaire des processus irréversibles. PRIGOGINE et GLANSDORFF ont établi le critère général d'évolution qui indique que la contribution des forces à la variation de la production d'entropie ne peut être que négative.

$$\frac{d_X P}{dt} < 0$$

avec

$$P = \int_V \sigma |s| dV$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial X} \frac{dX}{dt} + \frac{\partial P}{\partial J} \frac{dJ}{dt} = \frac{d_X P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}$$

$$\frac{d_X P}{dt} = \frac{\partial P}{\partial X} \frac{dX}{dt}$$

lorsque les relations entre flux et forces sont linéaires, ce critère se ramène à

$$\frac{dP}{dt} < 0$$

ou théorème de la production minimale d'entropie. Dans le cas général, un critère de stabilité peut être déduit

$$\sum_k \delta X_k \delta J_k > 0$$

pour toute variation au voisinage d'un état stationnaire de non équilibre.

Enfin, ces mêmes auteurs ont développé la méthode variationnelle dite du potentiel local, qui permet, à partir des équations de bilan, de déterminer l'état stationnaire d'un système gouverné par des équations non linéaires, et qui se prête à de nombreuses applications (43,44).

Ces rappels étant faits, la réaction chimique sera l'objet de ce qui suit.

## CHAPITRE II

### ETUDE DES EQUATIONS CINETIQUES

## 1 - INTRODUCTION

Il est intéressant de préciser ce que deviennent les termes généraux de la théorie thermodynamique lorsqu'on l'applique au système chimique. L'Affinité  $\mathcal{A}$  est la force généralisée d'un système chimique

$$\mathcal{A}_\rho = - \sum_i v_{i\rho} \mu_i \quad |1|$$

$\mathcal{A}_\rho$  Affinité de la  $\rho$  ième réaction

$v_{i\rho}$  Coefficient stoechiométrique de l'espèce  $i$  dans la  $\rho$  ème réaction.

$\mu_i$  Le potentiel chimique défini par

$$\mu_i = n_i + RT \text{ Log } c_i \quad |2|$$

La vitesse de réaction joue le rôle de flux généralisé :

$$\dot{\xi}_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt} = \frac{1}{v_{i\rho}} \frac{dc_i}{dt} \quad |3|$$

Dans un tel système la production d'entropie s'écrit

$$T \frac{d_i \delta}{dt} = \sum_\rho \dot{\xi}_\rho \mathcal{A}_\rho \quad |4|$$

et le second principe prend la forme

$$\sum_\rho \dot{\xi}_\rho \mathcal{A}_\rho \geq 0 \quad |5|$$

En thermodynamique linéaire des processus irréversibles, les relations entre flux et forces prennent la forme suivante :

$$\dot{\xi}_\rho = \sum_\rho L_{\rho\rho} \mathcal{A}_\rho, \quad |6|$$

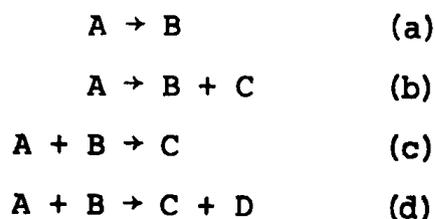
où les  $L_{\rho\rho}$ , constituent la matrice des coefficients phénoménologiques. Les relations précédentes impliquent que les vitesses soient proportionnelles au logarithme des concentrations. Ce n'est pas ce qu'on constate habituellement, à savoir : la proportionnalité des vitesses aux concentrations a une certaine puissance égale à la moléularité lorsque la réaction est élémentaire (loi de

Van't Hoff). On peut montrer cependant que les deux formulations sont équivalentes au voisinage de l'Equilibre thermodynamique.

La réaction chimique ne relève donc pas, apparemment, de la thermodynamique linéaire des Processus Irréversibles. En conséquence, on admet que :

- tout système chimique en évolution peut être décrit par un ensemble de réactions élémentaires, ou schéma réactionnel.

- par réaction élémentaire, nous entendons des étapes du type suivant :



auxquelles on associe les vitesses (k constante de vitesse),

$$\frac{dA}{dt} = -k A^* \quad \text{pour (a) et (b)}$$

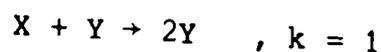
$$\frac{dA}{dt} = -k AB \quad \text{pour (c) et (d)}$$

Nous nous limiterons par la suite à ces étapes mono et bimoléculaires, les autres, trimoléculaires etc., étant fort peu probables dans le modèle moléculaire.

Ceci posé, nous pouvons expliciter le critère de stabilité

$$\sum_{\rho} \delta \xi_{\rho} \delta \mathcal{A}_{\rho} > 0$$

pour toute fluctuation autour d'un état stationnaire donné par les équations cinétiques (1). Il permet de prévoir que certaines étapes sont favorables à l'apparition d'une instabilité de l'état stationnaire. Considérons par exemple l'étape autocatalytique suivante




---

\* A signifiera dans ce qui suit aussi bien l'espèce chimique A que sa concentration ou son activité.

Nous avons :

$$\dot{\xi} = XY$$

$$\frac{\mathcal{A}}{RT} = \text{Log} \frac{X}{Y} + \text{constante}$$

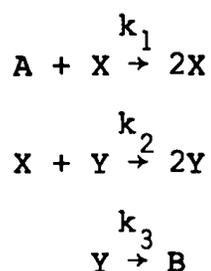
d'où 
$$\delta \xi \frac{\delta \mathcal{A}}{RT} = -\frac{X}{Y} (\delta Y)^2 + \frac{Y}{X} (\delta X)^2$$

qui comporte une contribution négative, donc déstabilisante. D'autres étapes, ou ensembles d'étapes, peuvent être déstabilisants. Il est nécessaire que des boucles de rétroaction adéquates soient réalisées dans le schéma réactionnel (3,4,5).

## 2 - MODELES DE SYSTEMES DISSIPATIFS CHIMIQUES

Des schémas réactionnels ont donc été étudiés dans le but de trouver des situations instables ; c'est la condition d'apparition des structures dissipatives, dans le temps ou dans l'espace. Citons quelques-uns de ces modèles.

Bien avant que le cadre conceptuel de la thermodynamique des Processus Irréversibles ait été élaboré, LOTKA, en 1910 puis 1920, a présenté deux schémas dont le dernier est le plus connu (6,7,8,1).



On y distingue les espèces A et B dont la concentration est supposée constante. Ce sont les contraintes. Les espèces X et Y sont les espèces intermédiaires, ou Réponses\*.

Lorsque des réactions inverses sont absentes, ce système admet un

---

\* Dans ce qui suit, les lettres du début de l'alphabet seront généralement affectées aux contraintes, celles de la fin, aux espèces intermédiaires.

état stationnaire

$$X_S = \frac{k_3}{k_2} \quad Y_S = \frac{k_1}{k_2} A$$

On calcule facilement les modes normaux (voir plus loin) qui sont

$$\omega = \pm i \sqrt{k_1 k_3 A}$$

Ils sont imaginaires purs : les trajectoires du système dans l'espace des espèces intermédiaires X et Y, ou espace des réponses, sont représentées par une famille d'orbites concentriques (8) définie par

$$k_2(X + Y) - k_1 A \text{ Log } Y - k_3 \text{ Log } X = \text{cst}$$

La figure (II-1) donne l'allure des trajectoires.

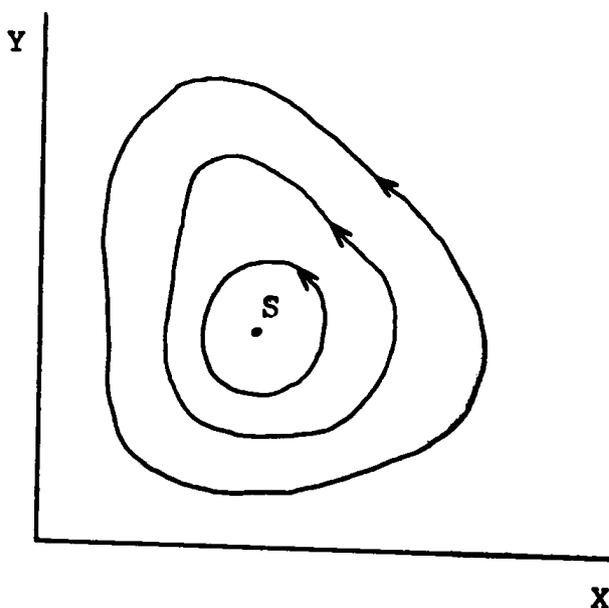
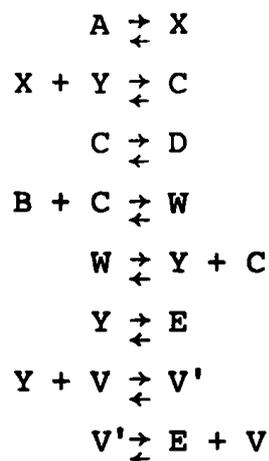


Fig. II-1 : Cycle de LOTKA

La trajectoire parcourue est déterminée par l'état initial du système.

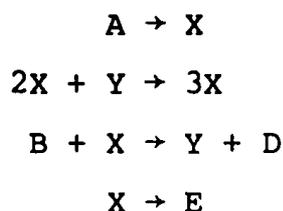
En 1952, TURING (9) a étudié la stabilité d'un système chimique ouvert par rapport aux perturbations inhomogènes, montrant pour la première fois la possibilité d'existence de structures dissipatives spatiales.

Le modèle est le suivant :



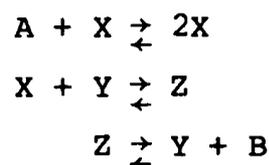
Les contraintes sont A, B, D et E.

Plus tard, I. PRIGOGINE et ses collaborateurs ont étudié de manière détaillée le modèle particulièrement simple et démonstratif qui suit (10-16).



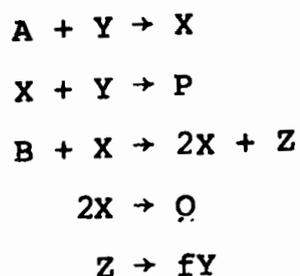
Ce modèle, appelé par eux "modèle trimoléculaire" à cause de la présence d'une étape trimoléculaire, et connu depuis sous l'appellation de "Bruxellateur", présente de nombreux comportements intéressants : cycle limite, oscillation temporelle asymptotique ; structures spatiales fixes, localisées ou non ; ondes chimiques non-linéaires.

En 1970, EDELSTEIN (17) a étudié le modèle suivant qui présente des états stationnaires multiples, pour une même valeur des contraintes.



Nous nous en servons plus loin.

NOYES, FIELD et KÖRÖS ont présenté l'"oregonateur" comme modèle de la réaction de Belousov-Zhabotinskii (18,19,20).



dont le bilan est  $fA + 2B \quad fP + Q$

Citons également les travaux de ROSS, ORTOLEVA et leurs collaborateurs (21 à 29) qui ont analysé des modèles faisant intervenir des processus physiques, température, pression, interaction entre milieu réagissant et ondes sonores ou flux lumineux. A ce domaine se rattache l'étude des oscillations de combustions (47).

Enfin, plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte des oscillations et autres processus dissipatifs dans les systèmes biologiques et biochimiques (33,51).

L'ensemble de ces études est retracé dans diverses revues : NICOLIS |1971| (2), NICOLIS & PORTNOW |1973| (31), CHANCE et al. |1973| (32), HESS, BOITEUX |1971| (30), NOYES, FIELD |1974| (33).

### 3 - THEORIE CINETIQUE DE LA STABILITE

#### A - Théorie générale

L'étude d'un schéma réactionnel comme ceux cités plus haut, se ramène, dès qu'on s'est donné une loi cinétique, à la résolution d'un système d'équations différentielles du premier ordre, non-linéaire.

La résolution analytique de ces systèmes est généralement impossible. On utilise alors une méthode de linéarisation des équations, dite méthode des modes normaux.

Soit un système d'équation différentielle,

$$\dot{X}_i = f_i (X_j) \quad |1|$$

où les  $X_i$ ,  $i = 1$  à  $n$ , sont les variables du système ou réponses.

On recherche d'abord les états stationnaires qui sont définis par :

$$f_i(x_j) = 0 \quad \forall_i \quad |2|$$

Plusieurs états stationnaires peuvent exister. On linéarise le système |1| au voisinage d'un état stationnaire en posant :

$$x_i = x_i^S + n_i \quad ; \quad n_i \ll x_i^S \quad |3|$$

En ne conservant que les termes du premier ordre, il devient

$$\dot{x}_i = \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_{\text{statio}} x_j \quad (*) \quad |4|$$

On analyse la réponse du système à des perturbations de la forme

$$x_i = a_i e^{\omega t} \quad |5|$$

qui, introduites dans |4|, conduisent à l'équation caractéristique

$$\left\| \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_s - \delta_{ij} \omega \right\| = 0 \quad |6|$$

Elle exprime que les  $\omega$  sont les valeurs propres de la matrice

$$M_{ij} = \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_s \quad |7|$$

Ces valeurs propres sont les modes normaux du système. La stabilité cinétique est assurée si tous les  $\omega$  ont une partie réelle négative. Dans ce cas, en effet, tous les termes tels que |5| tendent vers zéro au cours du temps. Cette méthode, fondée sur une linéarisation des équations, ne renseigne que sur la stabilité de l'état stationnaire par rapport aux petites perturbations.

L'équation caractéristique |6| est un polynôme de degré  $n$  en  $\omega$ ,  $n$  étant le nombre d'espèces intermédiaires. Analyser la stabilité de l'état stationnaire consiste donc à trouver s'il existe une ou plusieurs racines à

---

\* Nous utilisons la convention de sommation habituelle.

partie réelle positive

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de la classe d'équations différentielles que définit l'ensemble des étapes élémentaires possibles pour un nombre donné d'espèces intermédiaires, lorsque les étapes sont mono ou bimoléculaires. Nous pouvons ainsi rechercher la complexité minimale nécessaire à l'obtention des structures dissipatives chimiques. Ce choix résulte de la constatation que nombre de schémas étudiés jusque-là font intervenir des étapes de molécularité supérieure à deux, par exemple le Bruxellateur, ou faisant intervenir des lois cinétiques complexes (1).

Nous montrons qu'il est possible de faire une analyse complète et simple de la stabilité cinétique de systèmes comportant jusqu'à cinq espèces intermédiaires (E.I.). De plus, cinq théorèmes généraux ont été établis. Nous étudierons successivement les systèmes homogènes et inhomogènes. Les développements et démonstrations sont donnés dans l'appendice de ce chapitre.

## B - Systemes homogènes

### 1/ Méthode d'analyse

Nous pouvons tout d'abord expliciter l'équation caractéristique |6|. Il est facile de montrer qu'elle prend la forme suivante :

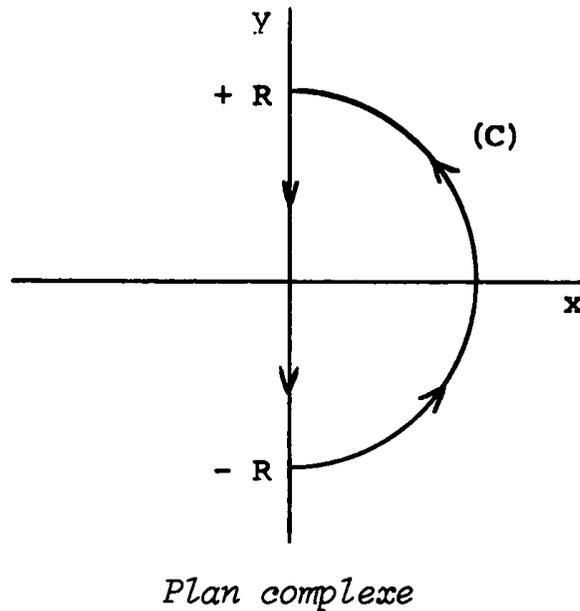
$$\omega^n - A_1 \omega^{n-1} + A_2 \omega^{n-2} - \dots + (-1)^i A_i \omega^{n-i} + \dots - (-1)^n A_n = 0 \quad |8|$$

où  $A_i$  sont les sommes des mineurs principaux de rang  $i$  de la matrice  $M$  |7|.

Nous disposons, en principe, du critère de HÜRWITZ (34) qui donne une condition nécessaire et suffisante pour que toutes les racines du polynôme |8| aient une partie réelle négative, ce qui, nous l'avons vu, assure la stabilité de l'état stationnaire. L'emploi de ce critère est néanmoins très lourd au cours d'une étude analytique dès qu'il y a plus de trois variables. De plus, il ne renseigne pas sur le nombre de racines à partie réelle positive, que nous qualifierons de modes normaux "instables". C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode différente qui ne semble pas avoir été exploitée dans ce domaine (34).

Il s'agit d'analyser la position des racines du polynôme |8| dans le plan complexe. Soit la fonction de variable complexe  $F(z)$  que définit le po-

lynôme caractéristique. Nous considérons un contour fermé (C) comme indiqué sur la figure



Il est formé d'un demi-cercle de rayon R centré à l'origine dans le demi-plan droit et de la portion de l'axe imaginaire joignant les deux extrémités de cet arc.

Nous calculons la variation de l'argument de la fonction F, le long de ce contour, lorsque R tend vers l'infini. Il découle des propriétés des fonctions de variables complexes que cet argument varie de  $N\pi$ , où N est le nombre de zéros de la fonction F situés à l'intérieur du domaine délimité par le contour (C). Dans notre cas nous obtenons donc le nombre de racines à partie réelle positive.

Le long du demi-cercle, dont le rayon tend vers l'infini, la fonction F se réduit au terme du plus haut degré, soit

$$F(z) \sim z^n \quad |9|$$

L'argument de F varie donc de  $n\pi$  lorsque celui de z varie de  $\pi$ . Le long de l'axe imaginaire, la fonction F prend la forme suivante :

$$F(iy) = A(y) + i B(y) \quad |10|$$

Il nous faut trouver la variation de l'argument  $\theta$  défini par

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{B(y)}{A(y)} \quad |11|$$

lorsque  $y$  varie de  $+\infty$  à  $-\infty$ . Soit  $\Delta\theta$  cette valeur.

La variation totale sera donc

$$\Omega = n\pi + \Delta\theta$$

On trouve alors le nombre de racines de  $F$  dans le demi-plan droit :

$$N = \frac{\Omega}{2\pi}$$

Nous avons fait ce calcul pour les systèmes comportant jusqu'à cinq espèces intermédiaires (des détails et exemples sont donnés en appendice).

## 2/ Résultats généraux

Lorsque les étapes sont mono ou bimoléculaires, le système d'équations différentielles |1| prend la forme suivante :

$$\frac{dx_i}{dt} = A_i + \sum_j B_{ij} x_j + \sum_j \sum_{K>j} C_{ijK} x_j x_K \quad |12|$$

Les constantes  $A_i$ ,  $B_{ij}$  et  $C_{ijK}$  dépendent des constantes de vitesse et des contraintes.

Nous avons démontré le théorème suivant (35,36,37).

Théorème I : Dans un système chimique contenant un nombre quelconque d'espèces intermédiaires, et évoluant suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que des étapes mono et bimoléculaires, les termes diagonaux de la matrice

$$\left( \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_j} \right)_s$$

sont tous négatifs ou nuls.

Corollaire : la trace de cette matrice est négative ou nulle.

Remarque : ce résultat n'est pas démontrable si des étapes trimoléculaires sont présentes.

3/ Systemes à une espèce intermédiaire

Dans ce cas la matrice M se réduit à un seul terme,  $\frac{\partial X}{\partial X}$ , qui est aussi le mode normal du système. Celui-ci est négatif en vertu du théorème I : l'état stationnaire est toujours stable.

4/ Systemes à deux espèces intermédiaires

L'analyse de ces systèmes est bien connue (8,37). L'équation caractéristique prend la forme

$$\omega^2 - T\omega + \Delta = 0 \quad |13|$$

où T est la trace et Δ le déterminant de M.

Le tableau I donne la nature et le signe des parties réelles des racines suivant les signes de T, Δ et  $T^2 - 4\Delta$ .

SIGNES	Δ	T	$T^2 - 4\Delta$	RACINES
+ -	-	+ -	+	réelles
+ +	+	+	+	réelles
- -	+	-	+	réelles
+ +	+	+	-	complexes
- -	+	-	-	complexes
0	+	0	-	imaginaires

Tableau I : *Systemes à deux espèces intermédiaires.*

On constate que, lorsque T est négatif, les deux parties réelles ne peuvent être simultanément positives. Or l'existence d'un cycle limite impose qu'elles le soient (8,37). D'où le théorème

Théorème II : un système chimique ouvert, évoluant suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que deux espèces intermédiaires dans des étapes mono et bimoléculaires, ne peut se diriger vers un cycle limite stable entourant un état stationnaire instable.

5/ Systemes à trois espèces intermédiaires

L'équation caractéristique prend la forme

$$\omega^3 - T\omega^2 + \delta\omega - \Delta = 0 \quad |14|$$

T trace de M

$\delta$  somme des mineurs principaux de rang deux

$\Delta$  déterminant.

Les trois racines sont réelles si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$4T^3 \Delta - \delta^2 T^2 + 27\Delta^2 - 18T\delta\Delta + 4\delta^3 < 0 \quad |15|$$

Par une analyse directe, ou par la méthode du plan complexe, nous pouvons déterminer le nombre de racines positives\*. Le tableau II donne le signe des parties réelles des racines en fonction des coefficients de l'équation caractéristique. En tenant compte du théorème I ( $T < 0$ ), on obtient le tableau II bis (36,37).

SIGNES	$\Delta$	T	$\delta$	$T\delta - \Delta$
+++	+	+	+	+
++-	-	tout autre combinaison possible		
+--	+	- idem -		
---	-	-	+	-

Tableau II : *Trois espèces intermédiaires.*

---

\* L'analyse est facilitée par l'existence de la relation suivante entre les racines

$$T\delta - \Delta = (n_1 + n_2)(n_2 + n_3)(n_1 + n_3)$$

SIGNES	$\Delta$	$\delta$	$T\delta - \Delta$
+ + -	-	+ -	+
- - +	+	+	-
	+	-	+ -
- - -	-	+	-

Tableau II bis : *Trois E.I. et  $T < 0$ .*

6/ Systemes à quatre espèces intermédiaires

L'équation caractéristique est de la forme

$$F(\omega) = \omega^4 - T\omega^3 + \delta x^2 - \gamma x + \Delta = 0 \quad |16|$$

Il faut ici utiliser l'analyse des racines dans le plan complexe. Les fonctions A et B, définies par la relation |10| ont la forme suivante

$$A(y) = y^4 - \delta y^2 + \Delta$$

$$B(y) = y(Ty^2 - \gamma)$$

Les termes utiles à cette analyse sont les suivants :

$$P = \frac{1}{2} (\delta + \sqrt{\delta^2 - 4\Delta})$$

$$Q = \frac{1}{2} (\delta - \sqrt{\delta^2 - 4\Delta}) < P$$

$$R = \frac{\gamma}{T}$$

Ils sont liés aux racines de A et de B.

Plusieurs situations sont possibles. Elles sont données dans le tableau III. Les situations  $A_1$  et  $A_3$  se réfèrent à la fonction A, les autres à la fonction B. La combinaison des situations  $A_i$  et  $B_i$  donne un ensemble de possibilités qui déterminent le nombre de racines à partie réelle positive. Ce nombre est donné dans le tableau IV. Dans certains cas il existe plusieurs subdivisions suivant les positions relatives des racines de A et B.

	NOMBRE DE RACINES	VALEUR DES RACINES	CONDITIONS
A <sub>1</sub>	0		$\Delta > 0 \quad \delta < 2\sqrt{\Delta}$
A <sub>2</sub>	2	$\pm \sqrt{P}$	$\Delta < 0$
A <sub>3</sub>	4	$\pm \sqrt{P} ; \pm \sqrt{Q}$	$\Delta > 0 \quad \delta > 2\sqrt{\Delta}$
B <sub>1</sub>	0		$T < 0 ; \gamma > 0$
B <sub>2</sub>	0		$T > 0 ; \gamma < 0$
B <sub>3</sub>	2	$\pm \sqrt{R}$	$T < 0 ; \gamma < 0$
B <sub>4</sub>	2	$\pm \sqrt{R}$	$T > 0 ; \gamma > 0$

Tableau III : Conditions sur les fonctions A et B (4 E.I.).

	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>		B <sub>4</sub>	
A <sub>1</sub>	2	2	2		2	
A <sub>2</sub>	1	3	PR 1	RP 3	PR 1	RP 3
A <sub>3</sub>	2	2	QRP 0	RQP ; QPR 2	QRP 4	RQP ; QPR 2

Tableau IV : Nombre de modes normaux instables pour quatre espèces intermédiaires. La notation RP indique la condition  $R < P$  : la racine de B est inférieure à celle de A ; de même, QRP signifie  $Q < R < P$ .

Il est possible de donner une forme différente de ces mêmes résultats. Le tableau V donne les signes des parties réelles des racines en fonction du signe des termes suivants :

$$T, \Delta, \gamma, \quad D = T\delta\gamma - T^2\Delta - \gamma^2$$

Ce dernier n'est autre qu'un déterminant de HÜRWITZ (34).

	$\Delta$	T	$\gamma$	D
++++	+	+	+	+
+++ -	-	+	-	+ -
	-	-	-	-
	-	+	+	+
++ --	+	autres combinaisons		
+ ---	-	-	+	+ -
	-	-	-	+
	-	+	+	-
----	+	-	-	+

Tableau V : Signes des parties réelles des modes normaux d'un système à 4 E.I.

Lorsque le schéma réactionnel ne contient que des étapes mono et bimoléculaires, le théorème I s'appliquant, il ne reste que les situations indiquées dans les tableaux suivants (IV bis et V bis).

	B <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	
A <sub>1</sub>	2	2	
A <sub>2</sub>	1	PR 1	RP 3
A <sub>3</sub>	2	QRP 0	RQP ; QPR 2

Tableau IV bis : nombre de modes normaux instables lorsque les étapes sont mono et bimoléculaires ( $T < 0$ ).

	$\Delta$	$\gamma$	D
+ + + -	-	-	-
+ + - -	+ autres combinaisons		
+ - - -	-	+	+ -
- - - -	+	-	+

Tableau V bis : *Signes des parties réelles*  
( $T < 0$ ).

7/ Systèmes à cinq espèces intermédiaires

L'équation caractéristique prend ici la forme suivante :

$$F(\omega) = \omega^5 - T\omega^4 + \delta\omega^3 - \gamma\omega^2 + \lambda\omega - \Delta$$

Les fonctions A et B définies précédemment sont

$$A(y) = -Ty^4 + \gamma y^2 - \Delta$$

$$B(y) = y(y^4 - \delta y^2 + \lambda)$$

Les termes utiles sont les suivants :

$$P = \frac{\gamma}{2T} + \frac{1}{2} \sqrt{(\gamma^2 - 4T\Delta) / T^2}$$

$$Q = \frac{\gamma}{2T} - \frac{1}{2} \sqrt{(\gamma^2 - 4T\Delta) / T^2}$$

$$R = \frac{\delta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 - 4\lambda}$$

$$S = \frac{\delta}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 - 4\lambda}$$

L'analyse de la fonction A permet de distinguer trois cas, celle de B également. Ces situations sont données dans le tableau VI.

	NOMBRE DE RACINES	VALEUR DES RACINES	CONDITIONS
A <sub>1</sub>	0		$\Delta/T > 0 ; \gamma/T < 2\sqrt{\Delta/T}$
A <sub>2</sub>	2	$\pm \sqrt{P}$	$\Delta/T < 0$
A <sub>3</sub>	4	$\pm \sqrt{P} ; \pm \sqrt{Q}$	$\Delta/T > 0 ; \gamma/2 > 2\sqrt{\Delta/T}$
B <sub>1</sub>	0*		$\lambda > 0 ; \delta < 2\sqrt{\lambda}$
B <sub>2</sub>	2*	$\pm \sqrt{R}$	$\lambda < 0$
B <sub>3</sub>	4*	$\pm \sqrt{R} ; \pm \sqrt{S}$	$\lambda > 0 ; \delta > 2\sqrt{\lambda}$

Tableau VI : Conditions sur les fonctions A et B (5 E.I.).  
\*autre que la racine nulle.

Le tableau VII donne le nombre de racines ayant une partie réelle positive suivant la combinaison de conditions réalisée. On utilise les conventions introduites pour le tableau IV

	$\Delta$	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>		B <sub>3</sub>			
A <sub>1</sub>	+*	3	3		3			
	-	2	2		2			
A <sub>2</sub>	+	3	RP	PR	PSR;SRP	SPR		
	-*	2	3	1	3	1		
A <sub>3</sub>	+	3	QPR;RQP	QRP	QPSR;SRQP QSRP;SQPR	SQR	QSPR	
								3
	-	2	2	2	4	2	4	0

Tableau VII : Nombre de modes normaux instables pour cinq espèces intermédiaires.

\* Les situations ainsi marquées sont impossibles lorsque le théorème I s'applique ( $T < 0$ ).

### C - Systèmes Inhomogènes

Lorsqu'on fait intervenir la diffusion des espèces dans l'espace, le problème de la stabilité change de visage. Ainsi il nous faut analyser la stabilité de l'état stationnaire non seulement par rapport aux fluctuations homogènes, mais également par rapport aux fluctuations inhomogènes. Lorsque l'état stationnaire est stable par rapport aux premières, et instables par rapport aux dernières, les conditions d'apparition d'une structure spatiale sont réunies.

Nous supposons que la diffusion est représentée par la loi de FICK sous la forme

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

Nous envisageons des perturbations de la forme

$$X_i = X_i^S + \alpha_i e^{\omega t + \frac{ix}{\lambda}}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde spatiale de la perturbation.

Le système d'équations différentielles s'écrit

$$X_i = f_i(X_j) + D_i \frac{\partial^2 X_i}{\partial r^2}$$

lequel, linéarisé au voisinage d'un état stationnaire, conduit à l'équation caractéristique

$$\left\| \left( \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right)_s - \delta_{ij} \left( \omega + \frac{D_i}{\lambda^2} \right) \right\| = 0 \quad |17|$$

Les  $\omega$  sont les valeurs propres de la matrice M.

$$M_{ij} = \left( \frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right)_s - \delta_{ij} \frac{D_i}{\lambda^2}$$

Dans ce cas la diffusion n'intervient que sur les termes diagonaux.

Nous pouvons alors démontrer le théorème suivant :

Théorème III : Dans un système contenant un nombre quelconque d'espèces intermédiaires, lorsque tous les coefficients de diffusion sont égaux, si l'état stationnaire est stable par rapport aux perturbations homogènes, il est stable par rapport à toute perturbation inhomogène.

En effet, dans ce cas, l'équation |17| devient formellement

$$F\left(\omega + \frac{D}{\lambda^2}\right) = 0$$

F n'admet que des racines à partie réelle négative d'après l'hypothèse de stabilité homogène. Donc les racines sont telles que

$$\operatorname{Re} \left( \omega + \frac{D}{\lambda^2} \right) < 0$$

d'où  $\operatorname{Re}(\omega) < 0 \quad \forall \lambda$

Ce théorème indique que pour obtenir une structure spatiale, les coefficients de diffusion doivent être différents les uns des autres. Ce résultat a été observé dans l'étude de modèles particuliers (réf. 1, p. 237). Nous l'établissons ainsi de manière générale.

### 1/ Systemes à une espèce intermédiaire

L'étude du cas homogène, conjointement au théorème précédent, implique que l'état stationnaire est toujours stable.

### 2/ Systemes à deux espèces intermédiaires

Nous avons établi le théorème suivant.

Théorème IV : Dans un système contenant deux espèces intermédiaires, lorsqu'on ne fait intervenir que des étapes mono et bimoléculaires, aucune instabilité inhomogène n'est possible, lorsque le système est homogènement stable.

### 3/ Systemes à trois espèces intermédiaires

Nous avons établi la condition nécessaire suivante :

Théorème V : Dans un système à trois espèces intermédiaires, les étapes étant mono et bimoléculaires, une condition nécessaire à l'apparition d'une instabilité inhomogène est que l'un au moins des mineurs principaux de rang deux de la matrice M soit négatif.

# C H A P I T R E   I I I

**SIMULATION DES SYSTEMES CHIMIQUES**

**METHODE DE MONTE-CARLO**

## 1 - INTRODUCTION

Une étude purement analytique des équations cinétiques, comme celle du chapitre précédent, se heurte à plusieurs difficultés.

Il est clair, tout d'abord, qu'il est impossible d'intégrer analytiquement les équations différentielles issues du schéma réactionnel, même dans des cas simples. Parfois il est même impossible de déterminer les états stationnaires. De plus, même lorsqu'on sait calculer les états stationnaires homogènes, obtenir les états stationnaires inhomogènes correspondant aux structures spatiales est le plus souvent impossible. Il faut cependant noter d'intéressants progrès réalisés dans ce sens grâce à la théorie des bifurcations (52-56). Elle permet de calculer les structures inhomogènes à proximité des points de bifurcations, valeurs des contraintes pour lesquelles un mode normal instable apparaît. Ceci sera explicité au chapitre suivant, à l'occasion de l'étude d'un schéma réactionnel particulier.

L'analyse de la stabilité par la méthode des modes normaux ne permet pas de connaître le comportement du système loin de l'état stationnaire, puisqu'elle inclut une linéarisation des équations cinétiques. Seule est analysée la "stabilité linéaire" ou stabilité par rapport à des perturbations infinitésimales.

Enfin, on dispose de très peu de critères mathématiques généraux permettant de prévoir analytiquement l'existence de cycle limite (8) ou de structures spatiales, dans les systèmes usuellement étudiés.

Là où s'arrête l'étude analytique commence donc l'étude numérique, celle où intervient l'ordinateur.

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre les problèmes divers que l'on rencontre dans ce genre d'étude (57). Des méthodes numériques classiques permettent la détermination des états stationnaires homogènes et l'étude de leur stabilité suivant la méthode des modes normaux. La théorie du "potentiel local" a été utilisée dans certains cas pour calculer des structures spatiales et analyser leur stabilité (38). Néanmoins, le plus souvent on intègre les équations différentielles par des méthodes numériques comme celle de RUNGE-KUTTA. Leur emploi n'est pas toujours très commode, en particulier lorsque les équations

tions différentielles sont "mal conditionnées", c'est-à-dire font intervenir des termes d'ordre de grandeurs très différents (33).

Ce sont cependant des méthodes précises, mais qui nécessitent l'emploi d'un ordinateur puissant pour être efficaces. C'est en grande partie pour ces raisons que nous avons conçu et utilisé une méthode de simulation stochastique. Avant de la présenter, précisons ce qui nous est nécessaire pour étudier les systèmes dissipatifs chimiques. Quelle que soit la méthode utilisée, un programme de simulation de ces systèmes devra permettre

- de suivre l'évolution d'un système chimique quelconque dans le temps et dans l'espace,

- de fixer sur ce système divers types de contraintes et de conditions aux limites.

On représente généralement l'espace en considérant un ensemble de systèmes équivalents, ou "boîtes", qui échangent des espèces chimiques de manière à simuler la diffusion. L'espace sera le plus souvent unidimensionnel, parfois bidimensionnel (58). La représentation de l'espace est donc discontinue, et l'on conçoit aisément que l'apparence de continuité sera d'autant meilleure que le nombre de boîtes sera plus grand. Ceci sera malheureusement payé par un temps de calcul important, particulièrement à deux dimensions.

Les contraintes portent sur les espèces du même nom (A,B,C...). On pourra fixer leur concentration dans l'ensemble du système. Il s'agira donc de contraintes homogènes. Cette situation est la plus utilisée. L'étude du chapitre précédent s'y rapporte. On pourra également fixer les concentrations de ces espèces aux bornes du système seulement, et les laisser diffuser en son sein. On peut ainsi obtenir des structures spatiales localisées (16) de même origine que les structures obtenues à contraintes homogènes, mais aussi des structures non périodiques, comme celle étudiée par VIDAL (60).

Enfin, on pourra fixer, non plus les concentrations, mais le flux entrant de ces espèces, cas d'un réacteur continu déjà envisagé par BOISSONADE.

Des conditions aux limites, autres que celles liées à la manière dont sont appliquées les contraintes, concernent les espèces intermédiaires (X,Y...). Si l'on exclut l'étude, qui ne peut être alors qu'analytique, des systèmes spatialement infinis, on peut envisager trois types de conditions aux

limites.

- les conditions aux limites périodiques : le système se présente comme un anneau, ou une sphère. La boîte "N" communiquant avec la boîte "1". Ceci ne doit pas être considéré comme une manière de simuler un système infini, car la cohérence macroscopique peut atteindre l'ensemble du système.

- les conditions aux limites fixes : la concentration des espèces intermédiaires est fixée aux parois, le plus souvent à leur valeur stationnaire. Ceci implique un échange avec le milieu extérieur portant sur les espèces intermédiaires, ou en tout cas, une discontinuité dans la structure même du système. Par exemple, l'environnement sera de même nature que le système, mais maintenu homogène, dans un état stationnaire stable.

- les conditions aux limites à flux nuls : les gradients de concentrations des espèces intermédiaires sont tous nuls aux parois ; celles-ci sont imperméables aux espèces intermédiaires.

Le fait de considérer des systèmes finis, munis des conditions aux limites précédentes, dans le cas de contraintes homogènes, entraîne nécessairement une "quantification macroscopique" (59). A l'état stationnaire, une structure spatiale périodique fixe, par exemple, sera formée d'un nombre entier de demi-période. Ceci illustre bien l'importance bien connue des conditions aux limites dans les systèmes finis.

## 2 - SIMULATION PAR UNE METHODE DE MONTE-CARLO

### A - Généralités

La méthode de Monte-Carlo a beaucoup été utilisée dans des domaines variés, surtout depuis l'avènement des calculateurs numériques rapides. Il faut cependant noter que son usage a précédé cet avènement puisqu'on en trouve des exemples isolés dès la fin du siècle dernier (61) ; son utilisation comme outil de recherche date de trente ans environ.

La méthode de Monte-Carlo repose sur l'utilisation de nombres aléa-

toires, facilement obtenus avec un calculateur numérique\*, qui déterminent la réalisation "d'évènements" ou processus modifiant l'état du système. C'est donc par essence une méthode stochastique. En fait on parle "des méthodes de Monte-Carlo", car la forme du "modèle de simulation" dépend du problème envisagé. On distingue cependant deux types de méthodes associées à deux catégories de problèmes : les problèmes probabilistes et les problèmes déterministes.

Dans le premier cas, la description du système physique que l'on étudie se fait elle-même en terme des processus aléatoires et les nombres aléatoires tirés serviront directement à provoquer la réalisation de ces processus.

Dans d'autres cas, le problème à résoudre n'a pas une nature stochastique, il n'a aucun rapport avec des processus aléatoires, mais on sait constituer un modèle stochastique dont les grandeurs moyennes obéissent aux mêmes équations que les variables du problème étudié. Nous présentons plus loin une méthode de simulation des systèmes chimiques qui se classent dans les deux catégories suivant l'usage qu'on en fait.

Le mot de "simulation" associé aux méthodes de Monte-Carlo a été utilisé quelquefois pour des applications non-stochastiques, purement numériques. Il est parfois utilisé à propos de la "dynamique moléculaire". Bien que cette méthode implique la mesure de grandeurs moyennes sur une population "d'individus", elle est purement causale et ne fait intervenir aucun processus aléatoire au sens strict. On distingue donc simulation stochastique, simulation numérique et dynamique moléculaire. Le terme de simulation se rapporte donc à des méthodes de calcul qui permettent de résoudre des problèmes dont on ne sait pas formuler mathématiquement la solution, ce qui en fait des "expériences sur ordinateur".

Dans ce qui suit nous envisageons l'application des méthodes de Monte-Carlo à la simulation des systèmes dissipatifs chimiques

---

\* Une suite de nombres pseudo-aléatoires peut être obtenue par la relation de récurrence suivante :

$$X_{n+1} = X_n (2^{16} + 3) \pmod{2^{32}}$$

## B - Contributions antérieures

L'idée d'utiliser une méthode de Monte-Carlo pour simuler l'évolution d'un système chimique a déjà été exploitée par plusieurs auteurs.

En 1963, SCHAAD (62) présente la méthode simple suivante pour simuler la réaction



On considère un tableau de  $N$  éléments dont  $N_A$  ont la valeur 1, les autres étant égaux à zéro. On tire un nombre entre 1 et  $N$ . Si l'élément correspondant vaut 1, on le remplace par zéro. Tous les  $n$  tirages on compte les "1". La méthode peut être généralisée à des systèmes plus complexes, non sans quelques difficultés. La simplicité de la méthode est cependant payée par la nécessité de recourir à d'importantes quantités de mémoires pour obtenir une précision suffisante. Ceci limite considérablement son usage pour des systèmes complexes.

En 1967, LINDBLAD et DEGN (63) ont présenté une méthode différente qui supprime cet inconvénient.

Etant donné le nombre de particules de chaque espèce et les constantes de vitesses de chaque étape élémentaire, on calcule la probabilité de chacune de ces étapes, et l'on tire un nombre aléatoire qui détermine quel processus doit se produire, transformation identique comprise\*. On modifie alors les nombres de particules suivant l'étape élémentaire correspondante. Cette technique ne nécessite pas de grandes quantités de mémoires. Ses auteurs l'ont appliquée à l'étude de divers schémas réactionnels, particulièrement des systèmes oscillants. Les temps de calculs annoncés semblent très importants, mais ceci semble dû, en partie, à l'ordinateur utilisé.

Les contributions précédentes n'ont pas abordé le problème de la diffusion et par conséquent celui des conditions ou limites. D'autre part, le premier modèle ne permet pas de fixer des contraintes, et le second semble limiter leur usage à des cas particuliers. C'est pourquoi nous avons réexaminé la question et conçu un modèle différent au champ d'application élargi.

---

\* Transformation qui laisse le système identique à lui-même.

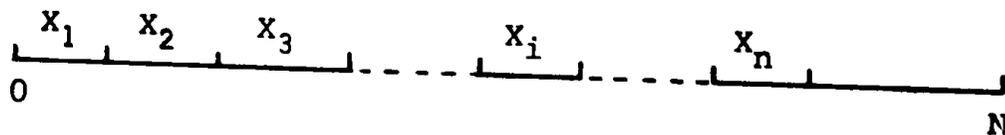
## C - Présentation d'un modèle de simulation

### 1/ Principe de la méthode

Considérons un système contenant les espèces  $X_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ). Nous tirons un nombre aléatoire  $T$  compris entre 0 et  $N$ . Nous disons avoir tiré l'espèce  $j$  lorsque sont vérifiées les inégalités suivantes :

$$\sum_{i=1}^j X_i < T \leq \sum_{i=1}^{j+1} X_i$$

On voit que ceci est équivalent à choisir au hasard, avec équiprobabilité, un point sur l'axe suivant, formé de segments de longueur proportionnelle au nombre de particules de chaque espèce.



Bien sûr on a :

$$N \geq \sum_{i=1}^n X_i$$

Nous tirons donc une espèce quelconque avec une probabilité proportionnelle à sa "concentration".

En plus de ces tirages, nous définissons des règles de transformation simples qui dérivent du schéma réactionnel étudié. Ainsi, pour simuler la réaction



à chaque fois que l'espèce  $X$  est tirée, nous diminuons le nombre de particules de  $X$  de la quantité  $q$  et augmentons celle de  $Y$  de la même quantité.

Pour simuler des étapes bimoléculaires nous procédons de même, mais en considérant deux tirages successifs A l'étape



nous associons les transformations

$$X \Rightarrow X - q \quad *$$

$$Y \Rightarrow Y - q$$

$$Z \Rightarrow Z + q$$

exécutées lorsque est tiré le couple (X,Y) ou (Y,X). La même méthode peut être étendue aux étapes de moléularité supérieure.

Ces étapes peuvent faire intervenir des espèces "contraintes" qui ne posent ici aucun problème particulier.

Reste à simuler la diffusion. Pour ce faire nous considérons un ensemble de "boîtes". Soit  $X_{il}$  le nombre de particules de l'espèce  $X_i$  dans la boîte  $l$ . Les processus réactionnels sont les mêmes dans chaque boîte. Lorsque l'espèce  $X_i$  est tirée dans la boîte  $l$ , nous réalisons la transformation suivante :

$$X_{il} \Rightarrow X_{il} - 2q$$

$$X_{il+1} \Rightarrow X_{il+1} + q$$

$$X_{il-1} \Rightarrow X_{il-1} + q$$

$2q$ , particules de  $X_i$ , sont extraites de la boîte  $l$  et réparties dans les boîtes adjacentes avec une probabilité proportionnelle à  $X_i$ . On montre facilement que cette procédure simule la diffusion isotrope dans un milieu unidimensionnel suivant la loi de FICK lorsque la variable d'espace est discontinue comme c'est le cas ici. L'équation cinétique correspondante est :

$$\frac{dX_{il}}{dt} \sim (X_{il+1} + X_{il-1} - 2X_{il})$$

La même procédure peut être étendue à des systèmes bidimensionnels, ou bien à des systèmes de structures plus complexes dans lesquelles chaque boîte est couplée avec plusieurs voisins, soit par le processus décrit ci-dessus, soit par des processus différents ; on peut imaginer par exemple de rendre la diffusion anisotrope pour rendre compte de la présence d'un champ, ou bien encore simuler une diffusion non-linéaire etc...

---

\* La flèche " $\Rightarrow$ " est synonyme de "devient".

Chaque tirage, ou couple de tirages, entraîne donc la réalisation d'une transformation du système, transformation identique comprise. Cette dernière a lieu lorsque le tirage ne donne aucune des espèces  $X_i$  ( $T > \sum_{i=1}^n X_i$ ). Le processus est répété un grand nombre de fois, et l'on décide que  $U$  tirages forment une unité de temps.

2/ Calcul des paramètres

Le lien quantitatif entre le processus de simulation défini au paragraphe précédent et les équations cinétiques déterministes classiques peut être fait de la manière suivante :

Etapas monomoléculaires       $X \rightarrow \dots$

Soit  $X$  le nombre de particules,  $U$  le nombre de tirages par unité de temps,  $k$  la constante de vitesse,  $N$  le "volume" du système et  $q$  la quantité transformée.  $P_X$  est un coefficient de pondération propre à l'espèce  $X$ , de telle manière que la probabilité de tirer  $X$  à un moment donné est

$$P(X) = P_X X/N$$

La variation probable de  $X$  par unité de temps est donc :

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = - U q P_X X/N$$

Elle doit être égale à la vitesse de réaction, soit :

$$\frac{dX}{dt} = - k X$$

d'où la valeur de  $q$  à utiliser,  $k$  étant donné

$$q = \frac{k N}{U P_X}$$

Etapas bimoléculaires       $X + Y \rightarrow \dots$

La probabilité de tirage du couple  $(X,Y)$  ou  $(Y,X)$  est :

$$P(X,Y) = 2 \frac{P_X X}{N} \frac{P_Y Y}{N}$$

d'où la variation probable

$$U \approx P(X, Y)$$

dont on déduit

$$q = \frac{k N^2}{2UP_X P_Y}$$

Le coefficient 2 provient du fait que le couple peut être obtenu de deux manières différentes. Il disparaît pour les étapes du type  $2X \rightarrow \dots$

### Diffusion

Le calcul de  $q$  est le même que celui d'une réaction monomoléculaire où  $k$  devient le coefficient de diffusion, lorsque l'unité d'espace est la boîte.

### 3/ Mise en oeuvre et performances

La mise en oeuvre d'une méthode de Monte-Carlo se heurte, comme d'ailleurs tout calcul complexe, au problème du temps de calcul. Il est nécessaire, quelles que soient les facilités d'accès à un ordinateur dont on dispose, d'optimiser les programmes quant à leur vitesse d'exécution. Cette nécessité nous a conduit à utiliser le langage assembleur pour tout ou partie dans l'écriture des diverses versions de nos programmes. Ceci étant, le programme dont nous disposons actuellement permet d'étudier un schéma réactionnel quelconque, soit dans un espace unidimensionnel dans lequel les interactions peuvent être de portée quelconque, soit dans un espace de structure plus complexe.

Les trois types de conditions aux limites déjà citées peuvent être utilisées (périodiques, fixes, à flux nuls). On dispose également d'un système de renormalisation automatique des concentrations : le nombre total des particules peut atteindre le "volume"  $N$  du système (voir schéma) ou au contraire tomber à des valeurs trop faibles, la plupart des tirages conduisant alors à des transformations identiques. De plus, comme on l'a vu, chaque espèce peut être séparément pondérée de telle sorte que l'axe des concentrations soit alors formé de segments de longueur

$$P_X X_i$$

où  $P_X$  est une constante de pondération.

Le programme est muni d'un système de sauvetage automatique de l'état du calcul, ce qui permet d'arrêter et de relancer le calcul à tout moment, caractéristique indispensable pour des calculs de longue durée. Enfin, le programme de simulation proprement dit est complété d'un ensemble de programmes de traitements (calculs de moyennes, de fonctions de corrélation, transformée de Fourier, visualisation, tracé de courbes etc...). La visualisation des résultats est particulièrement utile et a permis la réalisation de films sur la formation des structures spatiales, ou les phénomènes de nucléation, ce dont nous reparlerons plus tard.

Les performances d'une telle méthode sont tout à fait intéressantes. En effet, suivant la complexité du schéma réactionnel, il est possible d'effectuer de  $1,5 \cdot 10^5$  à  $4 \cdot 10^5$  tirages par minute. De plus, la capacité mémoire utilisée est faible : 20 K octets pour un programme traitant jusqu'à 600 variables (3 espèces, 200 boîtes), les entrées-sorties étant exécutées en "overlay". Au total cette méthode s'adapte très bien à des ordinateurs petits ou moyens. Nous avons utilisé l'équipement de notre laboratoire. Les premiers calculs ont été exécutés sur une machine DEC PDP 8, 8 K mots de 12 bits, mini ordinateur destiné aux acquisitions de données. Nous utilisons actuellement un PDP 11/45, 160 Ko. L'accès dont nous disposons permet d'exécuter en moyenne plus de  $10^8$  tirages par jour, ce qui permet de traiter des problèmes importants. La durée d'un calcul est très variable. Pour simuler une seule réaction élémentaire monomoléculaire, quelques milliers de tirages suffisent au total. Des problèmes complexes peuvent nécessiter d'effectuer typiquement  $10^4$  tirages par unité de temps, pendant 100 unités de temps. Si l'étude est faite dans un espace de cent boîtes, c'est un total de  $10^8$  tirages qui seront nécessaires, soit plusieurs heures de calcul, ce qui pour nous est relativement peu.

#### 4/ Les deux utilisations de la méthode

Telle qu'elle est présentée, la méthode de Monte-Carlo se range dans la deuxième catégorie envisagée au paragraphe II-A. Elle est construite de telle manière que le nombre de particules de chaque espèce suive les lois cinétiques déterministes classiques. Rien n'oblige à considérer les transformations mises en jeu comme images des réactions chimiques "microscopiques". C'est donc au premier abord une méthode d'intégration d'une classe d'équations différentielles particulières. Elle peut cependant être analysée en tant que processus stochastique, ce qu'elle est, ne serait-ce que pour s'assurer que le résultat qu'elle donne est bien conforme aux équations déterministes. Ce type d'étude

a déjà été fait (64,65,66). Il ressort que le résultat attendu est obtenu à condition que le nombre de particules soit grand (en fait, ici, que  $q \ll X$ ), et comme toute méthode de Monte-Carlo, celle-ci conduit à un résultat approché, comportant une incertitude. Il est possible de la réduire autant que l'on veut, mais au prix d'un temps de calcul accru. En fait, ces incertitudes ne sont généralement pas gênantes car elles sont de nature très différentes des imprécisions que l'on rencontre dans les méthodes d'intégration numériques. Augmenter le pas de calcul dans une intégration numérique peut déformer dramatiquement le résultat au point de le rendre inacceptable. Ici, au contraire, les "fluctuations", dans certaines limites, ne font qu'ajouter une composante aléatoire supplémentaire, les valeurs moyennes restant correctes. Nous avons pu souvent vérifier qu'il est possible d'obtenir rapidement une intégration "approchée", c'est-à-dire comportant de grandes fluctuations tout en conservant l'essentiel du résultat.

Cependant, la méthode de Monte-Carlo peut également servir à l'étude des fluctuations elles-mêmes. Elle entre alors dans la deuxième catégorie déjà citée. Il est en effet possible de faire une théorie stochastique de la réaction chimique (66), dont la méthode de Monte-Carlo constitue alors une expression exacte, dans laquelle chaque étape élémentaire du schéma réactionnel définit un processus Markovien dans l'espace des nombres de particules. Ainsi pourra-t-on calculer les grandeurs moyennes, l'amplitude des fluctuations, la fonction de distribution, etc..

Dans le chapitre IV, la méthode servira à simuler les propriétés déterministes d'un schéma réactionnel. Dans le chapitre V, elle sera utilisée pour simuler des propriétés stochastiques. Il n'est pas superflu de faire remarquer que de ce fait elle permet l'étude du passage continu de l'un à l'autre.

CHAPITRE IV

ETUDE D'UN SYSTEME DISSIPATIF CHIMIQUE MODELE

## 1 - INTRODUCTION

Par une analyse détaillée des équations cinétiques générales nous avons démontré qu'un système à deux variables indépendantes ne peut conduire à aucune structure dissipative temporelle ou spatiale dans les conditions précisées. Rien de semblable n'est démontrable pour les systèmes à trois variables et plus. Il nous faut donc, pour conclure la démonstration, trouver un schéma réactionnel à trois variables qui produise des structures temporelles et spatiales ; nous aurons alors démontré que la présence de trois espèces intermédiaires est une condition nécessaire et suffisante à l'existence de schémas réactionnels conduisant à ces phénomènes.

Nous avons trouvé un tel modèle et ce chapitre est consacré à l'étude de son comportement.

Le schéma réactionnel est le suivant :



A et B sont les contraintes, Z, Y et Z les espèces intermédiaires. Le graphe suivant indique la suite des transformations :



Soit globalement



On remarque un processus d'activation vers l'arrière dû à l'étape autocatalytique |3|, ainsi qu'un processus d'inhibition retardée vers l'arrière dû à l'étape |4|, Z qui consomme l'espèce X. La chaîne de processus |5| peut s'écrire alors (voir FRANCK et HIGGINS, réf. 3-5).



Dans ce qui suit, nous analysons quelques comportements de ce schéma réactionnel en milieu homogène (2) et en milieu inhomogène (3). Notre but n'est pas d'en faire une étude exhaustive, si tant est qu'elle soit possible, mais de présenter les phénomènes essentiels qui peuvent être observés lorsqu'on simule l'évolution du système par la méthode de Monte-Carlo.

## 2 - ANALYSE EN MILIEU HOMOGENE

Le système d'équations différentielles associé au schéma réactionnel précédent s'écrit, en ne considérant pas les réactions inverses,

$$\dot{X} = A - 2k_2X^2 - k_4XZ \quad |7|$$

$$\dot{Y} = 2k_2X^2 - k_3YZ \quad |8|$$

$$\dot{Z} = k_3YZ - k_4XZ \quad |9|$$

Il est facile de calculer l'état stationnaire déterminé par

$$\dot{X} = \dot{Y} = \dot{Z} = 0$$

On trouve

$$X_s = \frac{1}{2} \sqrt{A/k_2} \quad |10|$$

$$Y_s = \frac{k_4}{2k_3} \sqrt{A/k_2}$$

$$Z_s = 2k_2/k_4 \sqrt{A/4k_2} = k_2/k_4 \sqrt{A/k_2}$$

Nous utiliserons par la suite les changements de variables suivants :

$$a = \sqrt{A/k_2} \quad ; \quad b = \sqrt{k_2A} \quad ; \quad c = \frac{k_3}{k_4} \quad ; \quad d = \frac{k_3}{k_2}$$

L'état stationnaire s'écrit alors

$$X_s = a/2$$

$$Y_s = a/2c$$

$$Z_s = ac/d$$

|11|

La matrice obtenue par la méthode des modes normaux

$$M = \left[ \left( \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_j} \right)_S \right]$$

devient ici

$$\begin{vmatrix} -3b & 0 & -bd/2c \\ 2b & -bc & -bd/2c \\ -b & bc & 0 \end{vmatrix} \quad |12|$$

Nous pouvons calculer la trace T de la matrice

$$T = -b(c+3) \quad |13|$$

les déterminantes principaux de rang deux

$$\delta_X = b^2 d/2 \quad \delta_Y = -b^2 d/2c \quad \delta_Z = -3b^2 c \quad |14|$$

d'où le terme caractéristique  $\delta$

$$\delta = \delta_X + \delta_Y + \delta_Z = \frac{b^2}{2c} (cd - d + 6c^2), \quad |15|$$

le déterminant  $\Delta$

$$\Delta = -2b^3 d \quad |16|$$

enfin le terme que nous appelons  $\Gamma$

$$\Gamma = T\delta - \Delta = -\frac{b^3}{2c} \left[ a(c-3)(c+1) + 6c^2(c+3) \right] \quad |17|$$

La condition nécessaire et suffisante de stabilité est (voir chapitre II) :

$$T < 0 \quad ; \quad \delta > 0 \quad ; \quad \Delta < 0 \quad ; \quad \Gamma < 0 \quad |18|$$

La condition  $T < 0$  est toujours vérifiée. Ceci est général en vertu du théorème I. De plus,  $\Delta$  est toujours négatif. Dans ces conditions, seul le terme  $\Gamma$  détermine la stabilité. Lorsque  $\Gamma$  est positif il y a donc deux modes normaux instables. La condition d'instabilité est donc :

$$d(c-3)(c+1) + 6c^2(c+3) < 0 \quad |19|$$

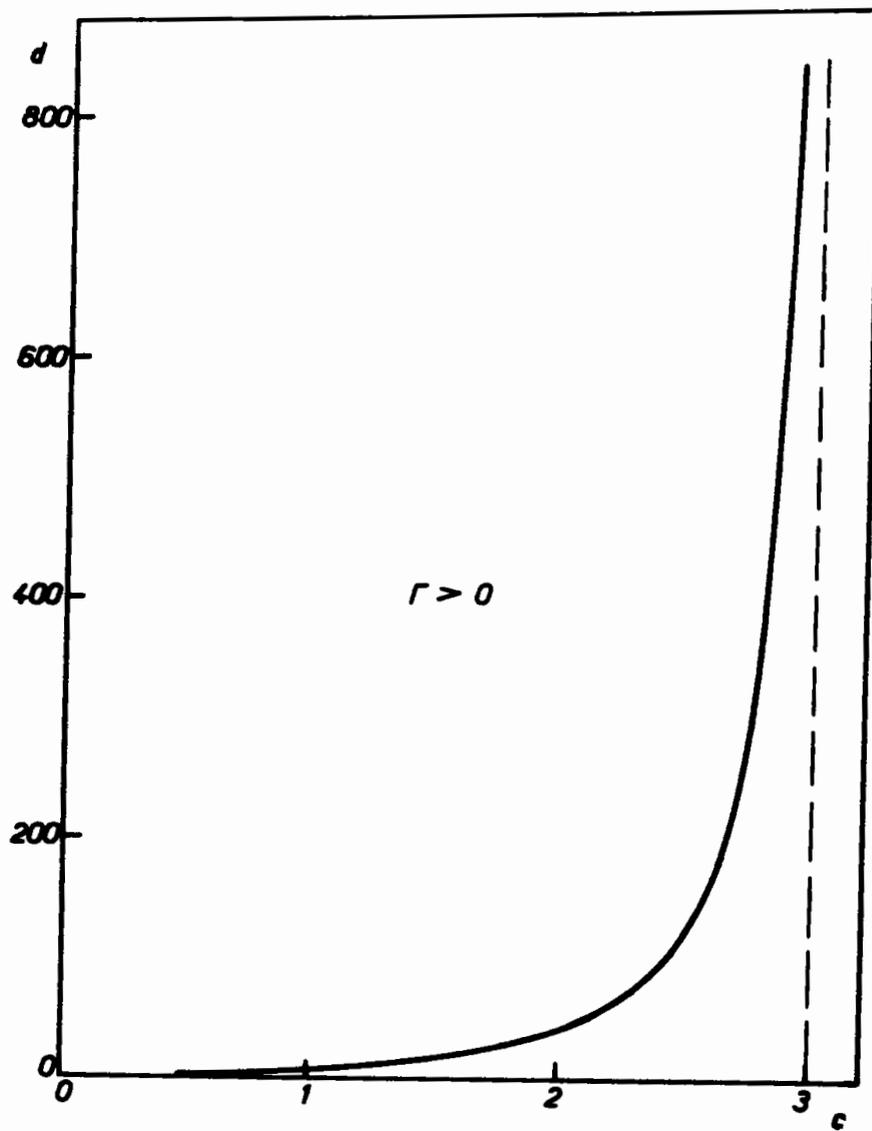


Fig. IV-1 : Domaines d'Instabilité en milieu homogène.

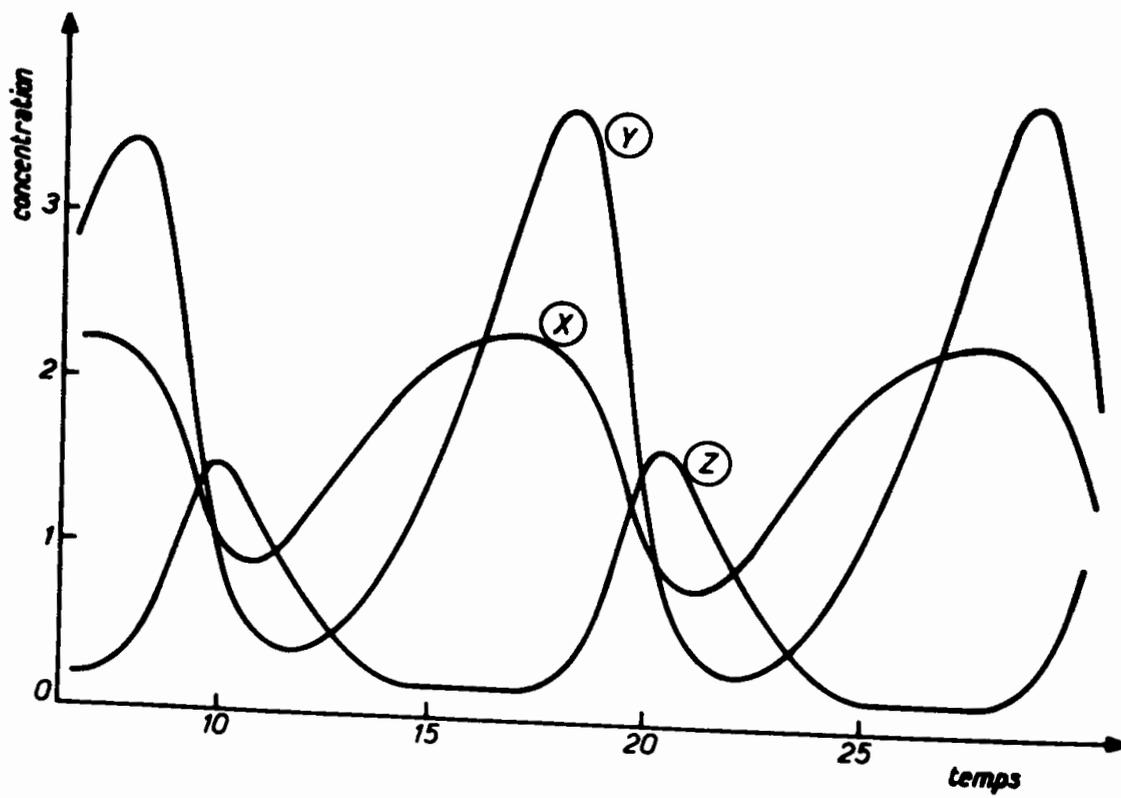


Fig. IV-2 : Cycle Limite

La figure 1 situe le domaine d'instabilité dans l'espace des paramètres  $c$  et  $d$  (partie hachurée). Il est donc facile d'obtenir un état stationnaire instable. Dans ce cas l'intégration des équations différentielles montre qu'on obtient un cycle limite. La figure 2 donne l'évolution au cours du temps des trois espèces  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  pour  $A = 1$   $k_1 = k_3 = k_4 = 1$   $k_2 = 0,1$ .

Le cycle limite correspondant est donné par la figure 3 en projection dans les plans  $(X,Y)$  et  $(X,Z)$ .

Il est intéressant d'analyser l'effet d'un des paramètres, en particulier  $k_2$ . Fixons  $A$ ,  $k_1$ ,  $k_3$  et  $k_4$  à la valeur 1, soit

$$a = b = c = 1 \quad ; \quad d = 1/k_2 \text{ variable}$$

La valeur critique de  $d$  est, d'après la relation [19]

$$d_{cr} = 6 \quad (k_{2cr} = 1/6)$$

Au fur et à mesure que l'on diminue la valeur de  $k_2$  (qu'on augmente  $d$ ), il apparaît sur les courbes d'évolution des parties distinctes où les vitesses prennent des ordres de grandeur différents. Le caractère d'oscillation de relaxation est alors très marqué (fig. 4). Chaque période comporte trois parties essentielles. La plus nette est caractérisée par une concentration de  $Z$  quasiment nulle. Le système d'équation différentielle se réduit alors à

$$\begin{aligned} \dot{X} &= 1 - 2k X^2 \\ \dot{Y} &= 2k X^2 = 1 - \dot{X} \end{aligned}$$

Ce sous-système admet un état stationnaire en  $X$

$$X'_s = \sqrt{1/2k_2}$$

observé sur la figure.  $Y$  croît alors de manière constante

$$\begin{aligned} \dot{X} &= 0 \\ \dot{Y} &= 1 \end{aligned}$$

Un tel "régime stationnaire" est instable par rapport à toute augmentation de  $Z$ ; on voit sur la figure qu'au moment du basculement, la vitesse de  $Z$  est

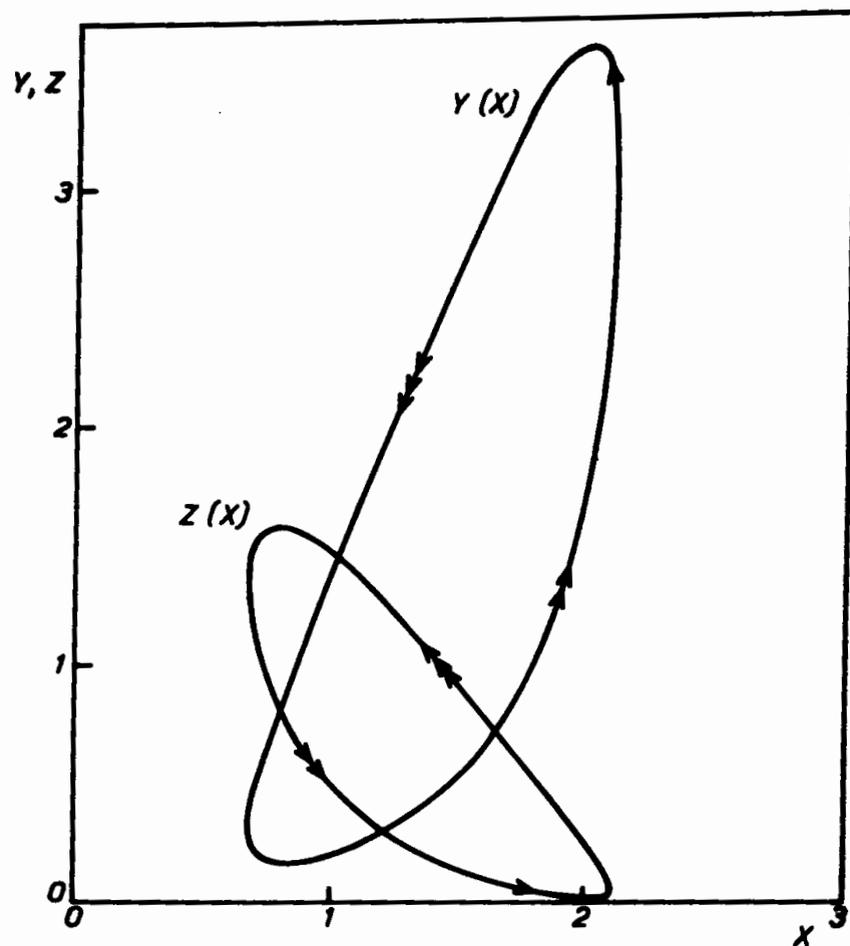


Fig. IV-3 : Projections du Cycle Limite

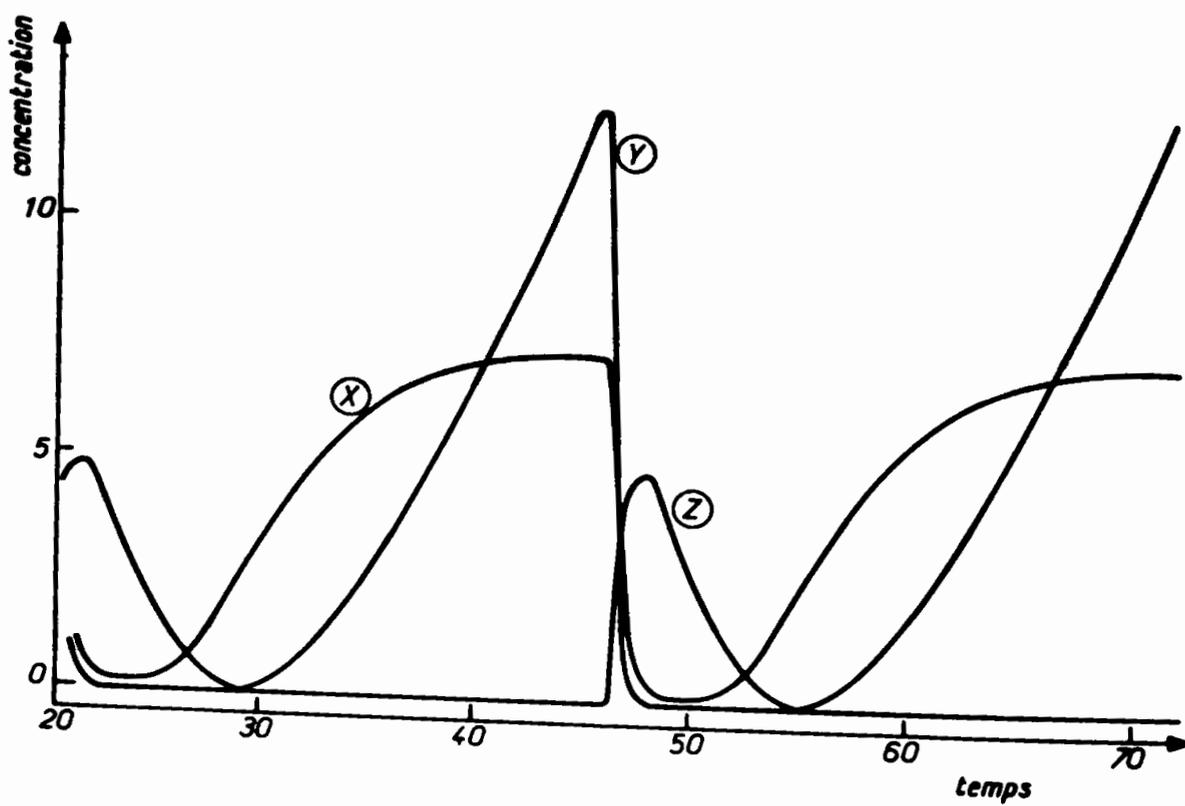


Fig. IV-4 : Différenciation des échelles de temps : oscillation de relaxation.

donnée par

$$\dot{Z} \approx 5Z$$

Ce premier régime est alors brusquement détruit par "l'explosion" de Z. Pendant cette chute, le système d'équations |7||8||9| se réduit au sous-système

$$\begin{aligned} \dot{X} &= - XZ \\ \dot{Y} &= - YZ \end{aligned}$$

qui indique que X et Y décroissent de manière très rapide. Ce régime transitoire conduit à un état où X et Y sont faibles.

La partie essentielle du système d'équations différentielles est alors :

$$\dot{X} = A$$

Or, X croissant, Z va nécessairement décroître puisque

$$\dot{Z} = Z(Y - X).$$

On est alors ramené à la situation initiale.

Que retenir d'une telle analyse ? Le fait essentiel est que ce cycle limite repose sur l'existence de deux régimes quasi-stationnaires évoluant sur une échelle de temps lente, entre lesquels a lieu une transition rapide. Ceci est-il le fait de tout cycle limite ? Une analyse comparable a été faite sur le cycle limite du modèle de Bruxelles par M. HERSCHOWITZ (38). On peut d'ailleurs obtenir dans ce cas un résultat plus quantitatif, car le système est plus simple (2 variables). On est donc tenté d'attribuer à ce fait une certaine généralité, surtout lorsqu'on se souvient qu'il est possible de construire un cycle limite à partir d'un système possédant deux états stationnaires stables.

En effet, considérons un système à deux variables X et Y tel que la fonction

$$X = f(Y)$$

définie par

$$\dot{X}(X, Y) = 0 \quad |20|$$

ait l'allure indiquée par la figure 5 (courbe continue).

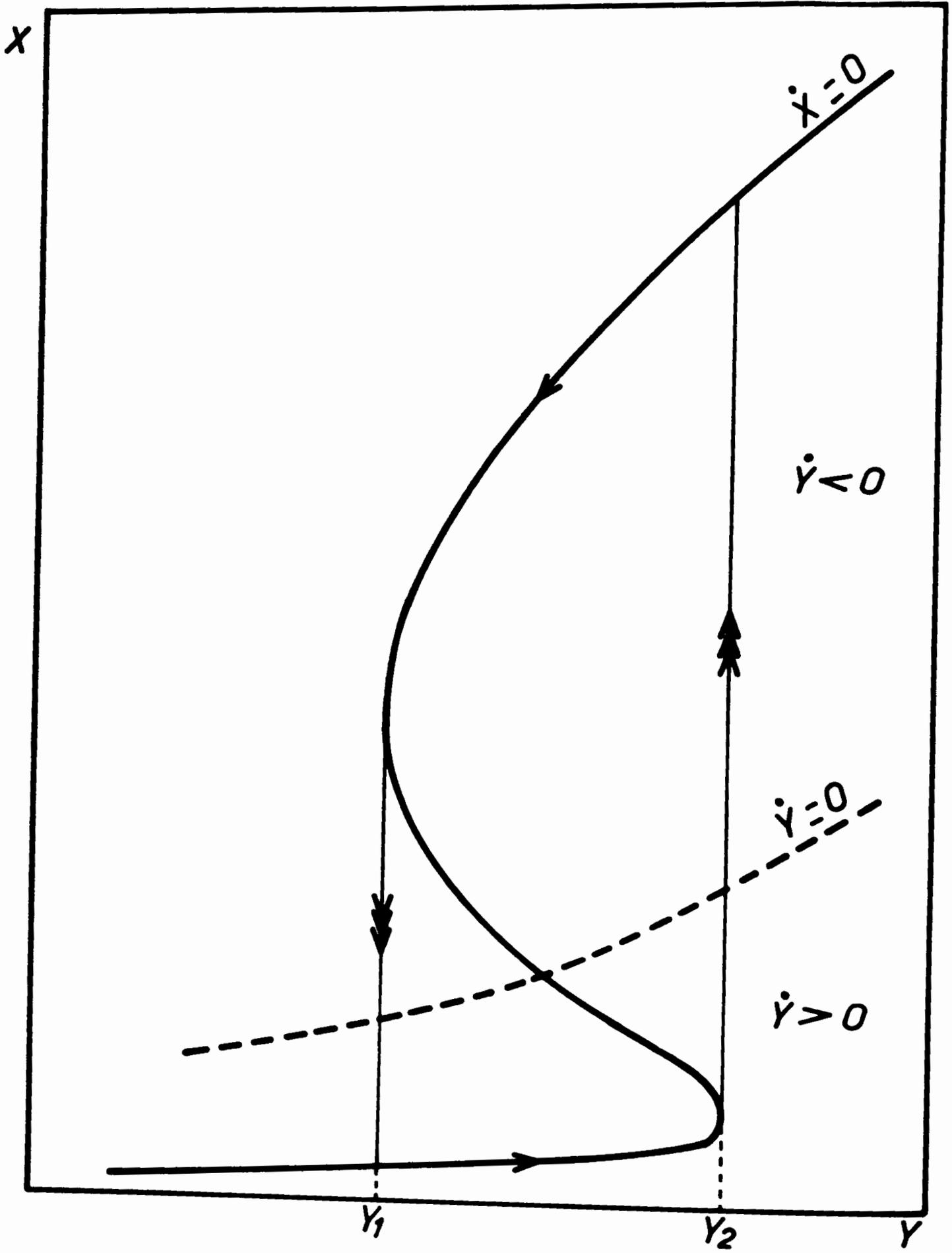


Fig. IV-5 : Cycle Limite résultant de l'existence de deux états pseudo-stationnaires.

Les conditions cinétiques sont telles que Y étant fixé, X atteint rapidement la valeur stationnaire définie par la relation |20| ; cependant Y évolue lentement, en augmentant sur la branche du bas et en diminuant sur la branche du haut. On conçoit facilement que le système oscille entre les deux branches en exécutant un saut rapide en  $Y_1$  et  $Y_2$ .

L'oscillation a ici pour origine l'existence sous-jacente de deux états pseudo-stationnaires. De tels phénomènes ont été analysés en détail par FRANCK (4,5) et plusieurs exemples sont connus (48,49). Cependant, il n'est pas toujours possible de décomposer ainsi un cycle limite, en particulier celui du modèle qui nous intéresse. On peut seulement postuler, sans que nous en connaissions une démonstration générale, qu'un cycle limite repose sur l'existence de deux "régimes pseudo ou quasi-stationnaires" entre lesquels bascule périodiquement le système. La différenciation des échelles de temps entre le déplacement sur chacune des branches et la transition d'une branche à l'autre, peut être très faible ce qui peut masquer l'aspect d'oscillation de relaxation.

### 3 - ANALYSE EN MILIEU INHOMOGENE

#### A - Analyse de la stabilité

Comme nous l'avons déjà précisé au chapitre précédent, nous pouvons envisager deux manières de fixer les contraintes, ici l'espèce A. Ou bien sa concentration est homogène, ou bien sa valeur n'est fixée qu'aux bornes du système, et elle diffuse en son sein. Nous ne considérerons qu'un espace unidimensionnel. Lorsque l'espèce A diffuse, une équation différentielle supplémentaire apparaît.

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -k_1 A + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial r^2}$$

Il est facile de calculer le profil stationnaire de A, lorsque sa concentration est fixée à la valeur  $A_0$ , aux bornes d'un système de longueur L

$$A(0) = A(L) = A_0$$

on trouve

$$A(r) = A_0 \frac{\text{ch } \beta(r-L/2)}{\text{ch } \beta L/2}$$

avec 
$$\beta = \sqrt{k_1/D_A}$$

Les concentrations stationnaires de X, Y et Z ne se déduisent facilement que lorsque ces espèces ne diffusent pas.

On peut analyser l'effet de l'inhomogénéité de A dans cette limite, au demeurant peu réaliste. Pour ce faire, nous faisons le changement de variables suivant :

$$x = \frac{X}{a} ; \quad y = \frac{Y}{a} ; \quad z = \frac{Z}{a} ; \quad \tau = at ; \quad a = \sqrt{A/k_2} \quad |21|$$

Le système d'équations différentielles |7||9| devient :

$$\frac{dx}{d\tau} = k_2 - 2k_2 x^2 - k_4 xz$$

$$\frac{dy}{d\tau} = 2k_2 x^2 - k_3 yz \quad |22|$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_3 yz - k_4 xz$$

$$x_s = 1/2 ; \quad y_s = 1/2c ; \quad z_s = c/d$$

Il ne dépend plus de A. Par conséquent nous pouvons fixer les paramètres  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  pour que soit vérifiée la condition d'instabilité |19| qui ne dépend pas de A. En chaque point de l'espace on observe donc un cycle limite dont la position, l'amplitude et la fréquence sont proportionnels à  $\sqrt{A}$  ce qui résulte du changement de variables |21|. On peut donc s'attendre à une "onde de phase", onde très particulière où la diffusion des espèces intermédiaires n'intervient pas (53,67). Il s'agit plus tôt d'une illusion d'onde qui n'implique aucun déplacement de matière, sinon celle résultant de la diffusion de l'espèce A.

Nous n'analyserons pas davantage les structures obtenues à contraintes inhomogènes, bien qu'il s'agisse d'un sujet auquel plusieurs auteurs se soient intéressés (16,53,60).

En revanche, nous considérerons de manière plus approfondie le cas où la valeur de A est constante et homogène dans tout l'espace, mais où les espèces X, Y et Z peuvent diffuser. Le système d'équation différentielle |7| |9| comportera donc des termes de diffusion, si bien que la méthode des modes

normaux conduira à la matrice (voir chapitre II).

$$M = \begin{vmatrix} -3b - D_X/\lambda^2 & 0 & -bd/2c \\ 2b & -bc - D_Y/\lambda^2 & -bd/2c \\ -b & bc & -D_Z/\lambda^2 \end{vmatrix} \quad |23|$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la perturbation spatiale considérée,  $D_X$ ,  $D_Y$  et  $D_Z$  les coefficients de diffusion, les autres termes restant ceux de la matrice |12|.

Comme précédemment nous pouvons calculer, la trace T de la matrice

$$T = -b[c + 3 + h(D_X + D_Y + D_Z)] \quad |24|$$

la somme des mineurs principaux de rang deux

$$\delta = b^2 \left[ |cd - d + 6c^2| / 2c + h|c(D_X + D_Z) + 3(D_Y + D_Z)| + h^2 |D_X D_Y + D_Y D_Z + D_X D_Z| \right] \quad |25|$$

le déterminant

$$\Delta = -b^3 \left[ 2d + h|c D_X - D_Y + 6c^2 D_Z/d|d/2c + h^2 |3D_Y D_Z + c D_X D_Z| + h^3 |D_X D_Y D_Z| \right] \quad |26|$$

enfin le terme  $\Gamma$

$$\Gamma = -b^3 \left[ |d(c-3)(c+1) + 6c^2(c+3)| / 2c + h|D_X(c^2 + 6c - d/2c) + D_Y(6c + Y + d/2) + D_Z(c^2 + 6c + Y + d/2 - d/2c)| + h^2 |2(c+3)(D_X D_Y + D_Y D_Z + D_X D_Z) + (c D_X^2 + 3D_Y^2 + (c+3) D_Z^2)| + h^3 |(D_X + D_Y + D_Z)(D_X D_Y + D_Y D_Z + D_Z D_X) - D_X D_Y D_Z| \right] \quad |27|$$

avec  $h = 1/b\lambda^2$ .

Les signes de ces termes, particulièrement ceux de  $\Delta$  et  $\Gamma$ , déterminent la stabilité et l'on recherche le domaine de longueur d'onde, généralement fini, pour lequel l'état stationnaire homogène est instable. Dans ce cas, les fluctuations de concentrations dont la longueur d'onde spatiale se situe dans ce domaine, seront amplifiées.

Il est, dans certains cas, commode de considérer, au lieu de la longueur d'onde, le nombre d'ondes  $n$ , défini par

$$n = \frac{2L}{\lambda} \quad |28|$$

où  $L$  est la longueur du système. Dans la mesure où dans les systèmes finis, toute structure spatiale stationnaire est formée d'un nombre entier de demi-périodes, ce nombre permet de décrire la structure de manière univoque, quelle que soit la longueur du système. On parlera alors du "*mode d'une structure*" et du ou des modes instables ou "*excités*" à l'état stationnaire homogène.

L'analyse de la stabilité "*inhomogène*" peut être faite commodément lorsqu'on sait trouver un "*paramètre de bifurcation*" unique (52-56). Les conditions de stabilité sont exprimées au moyen de ce paramètre, dont on cherchera la valeur critique pour laquelle apparaît une bifurcation, point où la branche thermodynamique |1| devient instable. Dans l'étude de notre modèle, le paramètre  $d$  joue ce rôle.

En effet, un point de stabilité marginale sera défini par

$$\Delta = 0 \quad |29|$$

ou

$$\Gamma = 0 \quad |30|$$

puisque le signe de ces termes change lorsqu'apparaît une instabilité. Nous pouvons tirer des relations |29| et |30| les valeurs de  $d$  en fonction de tous les autres paramètres, en particulier, la longueur d'onde. Elles forment la frontière du domaine d'instabilité.

De l'équation |29| nous tirons :

$$d_{\Delta} = 2c D_Z h \frac{3c + h(3D_Y + c D_X) + h^2 D_X D_Y}{h(D_Y - c D_X) - 4c} \quad |31|$$

et de la relation |30|

$$d_{\Gamma} = 2c \frac{3c(c+3) + hu + h^2v + h^3w}{h|(D_X + D_Z) - c(D_Y + D_Z)| + (3-c)(c+1)} \quad |32|$$

avec

$$u = D_X(c^2 + 6c) + D_Y(6c + Y) + D_Z(c^2 + 6c + Y)$$

$$v = 2(c+3)(D_X D_Y + D_Y D_Z + D_X D_Z) + c D_X^2 + 3D_Y^2 + (c+3)D_Z^2$$

$$w = (D_X + D_Y + D_Z)(D_X D_Y + D_Y D_Z + D_X D_Z) - D_X D_Y D_Z$$

Pour chaque valeur de  $c$ ,  $D_X$ ,  $D_Y$  et  $D_Z$  nous pouvons tracer  $d_{\Delta}$  et  $d_{\Gamma}$  en fonction de  $h$ . Nous déterminons ainsi les domaines d'instabilité.

En analysant la fonction  $d_{\Delta}$  qui décrit la frontière où  $\Delta$  s'annule, on montre que la condition

$$\frac{D_Y}{D_X} > c$$

est nécessaire et suffisante à l'existence d'un domaine d'instabilité (fig. 6a, zone hachurée), au delà de  $h_0$  défini par

$$h_0 = \frac{4c}{D_Y - c D_X}$$

si l'on exclut le cas particulier où  $D_Z$  est nul.

De même, en analysant la fonction  $d_{\Gamma}$ , qui décrit la frontière où  $\Gamma$  s'annule, on détermine qu'aucun domaine d'instabilité n'existe si

$$e = \frac{D_X + D_Z}{D_Y + D_Z} < c \quad \text{et} \quad c > 3$$

En revanche, un tel domaine d'instabilité existera pour

- $e > c$  et  $c < 3$  (fig. 6b et 6c)
- $e > c$  et  $c > 3$  (fig. 6d)
- $e < c$  et  $c < 3$  (fig. 6e)

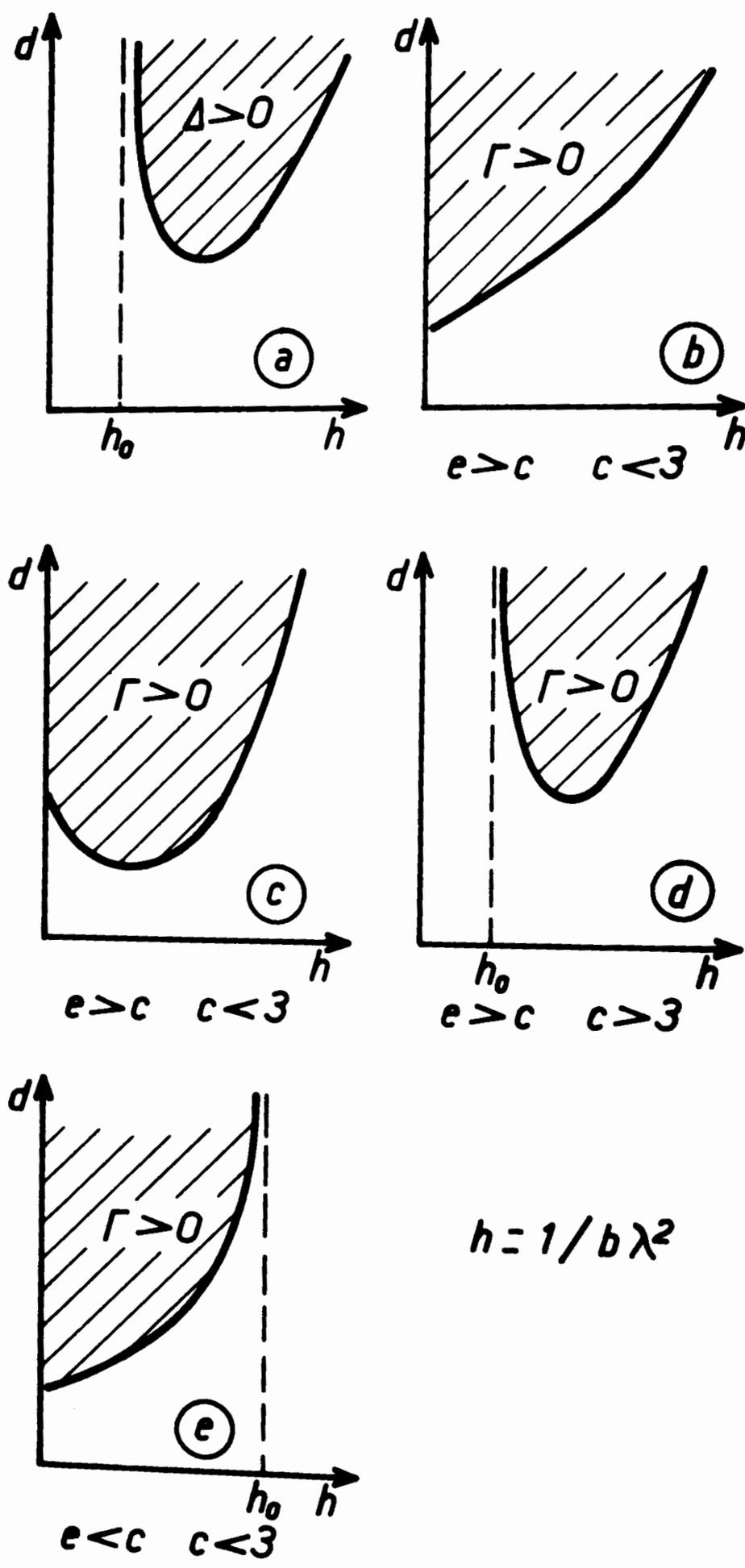


Fig. IV-6 : Domaines d'Instabilité en milieu inhomogène  
 (a) 1 mode normal  
 (b) à (e) 2 modes normaux.

$h_0$  porté sur les figures 6d et 6c vaut :

$$h_0 = \frac{|3 - c|(c + 1)}{c(D_Y + D_Z) - (D_X + D_Z)}$$

La figure 7 décrit qualitativement une situation typique globale (fig. 6a et 6c). Dans le plan (d,h), il existe quatre domaines :

- (I) :  $\Delta < 0$  ;  $\Gamma < 0$  : l'état stationnaire est stable
- (II) et (III) :  $\Delta > 0$  : il existe un mode normal réel instable
- (IV) :  $\Delta < 0$  ;  $\Gamma > 0$  : il existe deux modes normaux instables.

La position relative des minima  $(h_{cr_1}, d_{cr_1})$  et  $(h_{cr_2}, d_{cr_2})$  dépend des paramètres  $c, D_X, D_Y$  et  $D_Z$ . Ils peuvent même ne pas exister. Sur la figure considérée, lorsque  $d$  est inférieur à  $d_{cr_1}$ , l'état stationnaire est stable. Lorsque  $d$  croît, il apparaît une "bifurcation" au point critique  $(h_{cr_1}, d_{cr_1})$  : la branche thermodynamique devient instable. Un mode normal instable apparaît, et dans ce cas une structure spatiale fixe est attendue. Lorsque  $d$  est proche de  $d_{c_1}$  et supérieur à lui, un seul "mode" est excité, mais lorsque  $d$  croît, plusieurs peuvent l'être (53). Lorsque  $d$  atteint  $d_{c_2}$ , il existe deux domaines disjoints de longueurs d'onde instables, l'un associé à l'instabilité d'un seul mode normal, l'autre associé à l'instabilité de deux modes normaux instables. Ce dernier domaine correspond généralement à des structures oscillantes. Lorsque  $d$  croît encore, ces deux domaines se rejoignent et leur frontière commune est formée par la courbe ( $\Delta = 0$ ), à la traversée de laquelle on passe de un à deux modes normaux instables. Enfin, il existera des valeurs de  $d$  pour lesquelles l'état stationnaire est instable par rapport à des perturbations homogènes ( $d > d_{cr_3}$ ).

Cette discussion générale et qualitative ne suffit pas, puisque l'analyse de la stabilité ainsi faite ne renseigne pas sur l'évolution ultérieure du système vers des états ou régimes stationnaires, structurés dans l'espace, fixes ou oscillants dans le temps. Nous n'avons pas appliqué la théorie des bifurcations à ce schéma réactionnel, comme cela a été fait pour celui de Bruxelles (53,56). Elle pourrait s'avérer cependant intéressante, car les situations que l'on peut rencontrer avec trois espèces intermédiaires sont peut-être plus variées qu'avec deux.

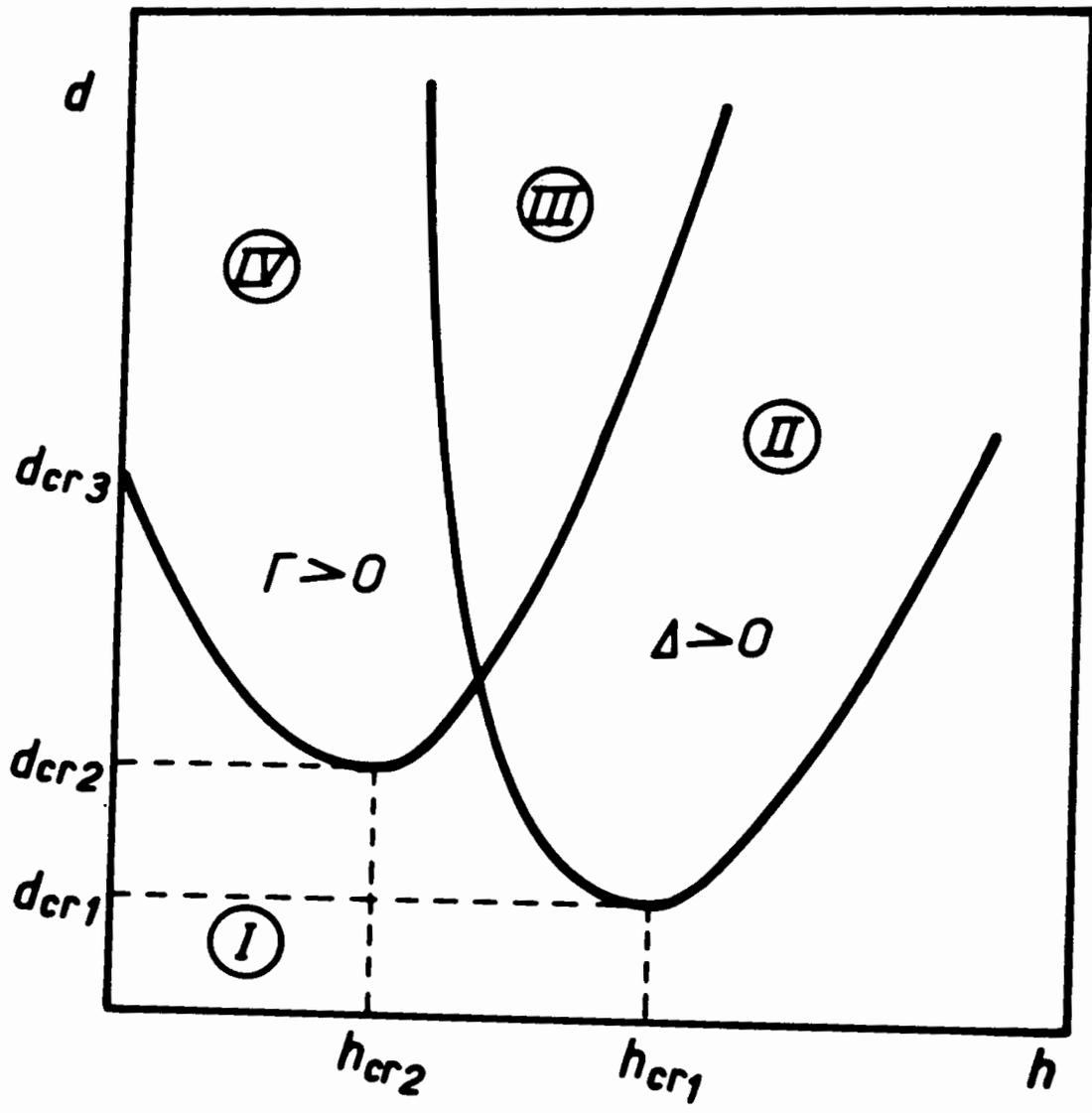


Fig. IV-7 : Domaines d'Instabilité Multiples.

Dans ce qui suit, nous analysons quelques comportements typiques de notre système modèle par la méthode de Monte-Carlo.

## B - Cycle limite et diffusion

Soit un système qui, en milieu homogène, oscille en parcourant un cycle limite. Considérons un espace unidimensionnel, laissons diffuser les espèces intermédiaires et fixons des conditions aux limites du type "flux nul". Une telle situation est obtenue en prenant, par exemple,

$$k_1 = k_3 = k_4 \quad ; \quad k_2 = 0.1 \quad (c = 1 \quad ; \quad d = 10)$$

$$D_X = D_Y = 1 \quad ; \quad D_Z = 0.5$$

Le système est initialement homogène et son point représentatif dans l'espace des réponses est sur le cycle limite. Au cours de l'évolution, simulée par la méthode de Monte-Carlo, nous observons que les moyennes spatiales des concentrations prises sur l'ensemble du système décrivent un cycle limite (fig. 8a, 9a, 10a) identique à celui obtenu en milieu homogène (fig. 2). Cependant le système ne reste pas homogène. Cette inhomogénéité peut être caractérisée par son amplitude, mesurée par l'écart-type et par sa "forme", analysée en calculant la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale définie par

$$c(\ell) = \frac{\langle (X(r + \ell) - \bar{X})(X(r) - \bar{X}) \rangle}{\langle (X(r) - \bar{X})^2 \rangle}$$

où les moyennes sont prises sur l'espace,  $\bar{X}$  étant la concentration moyenne. Nous déterminons ainsi les composantes périodiques spatiales qui participent à la structure.

L'écart-type présente deux pics par période (fig. 8b, 9b, 10b). Ils apparaissent au cours des phases d'évolution rapide, ce qui n'est pas pour surprendre. La figure 11 donne la concentration de l'espèce Y dans l'espace à divers moments d'une période. Enfin, la figure 12 donne la densité spectrale pour la même espèce à deux moments du cycle (fig. 11a et 11e).

Les conditions de stabilité sont telles qu'à l'état stationnaire, presque tous les modes accessibles sont excités. Cependant, au delà de ce cas particulier, il est clair que lorsque l'état homogène est instable par rapport

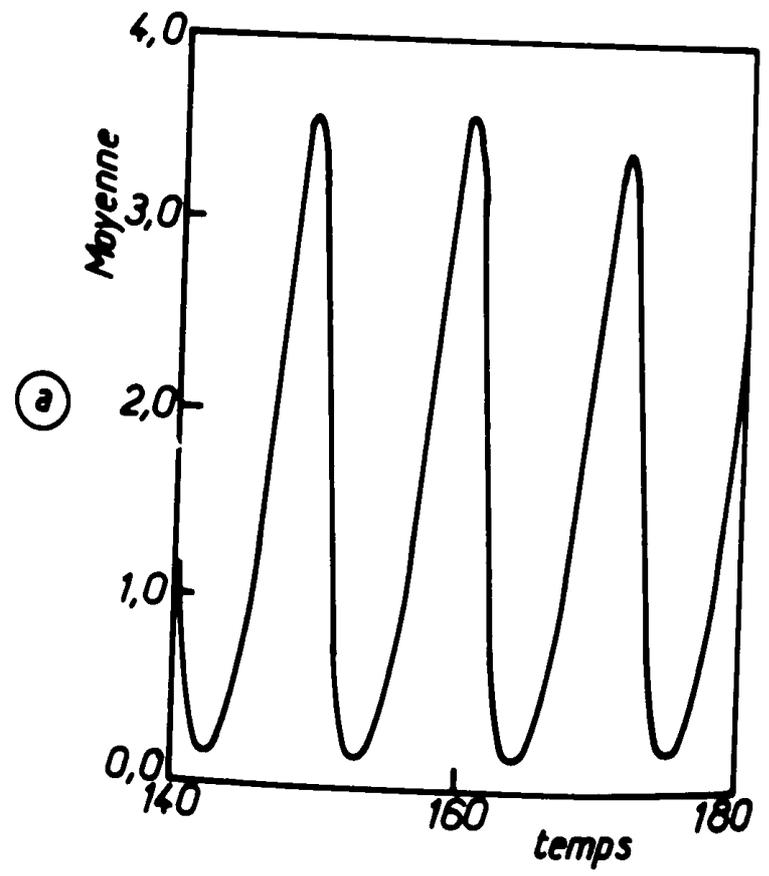
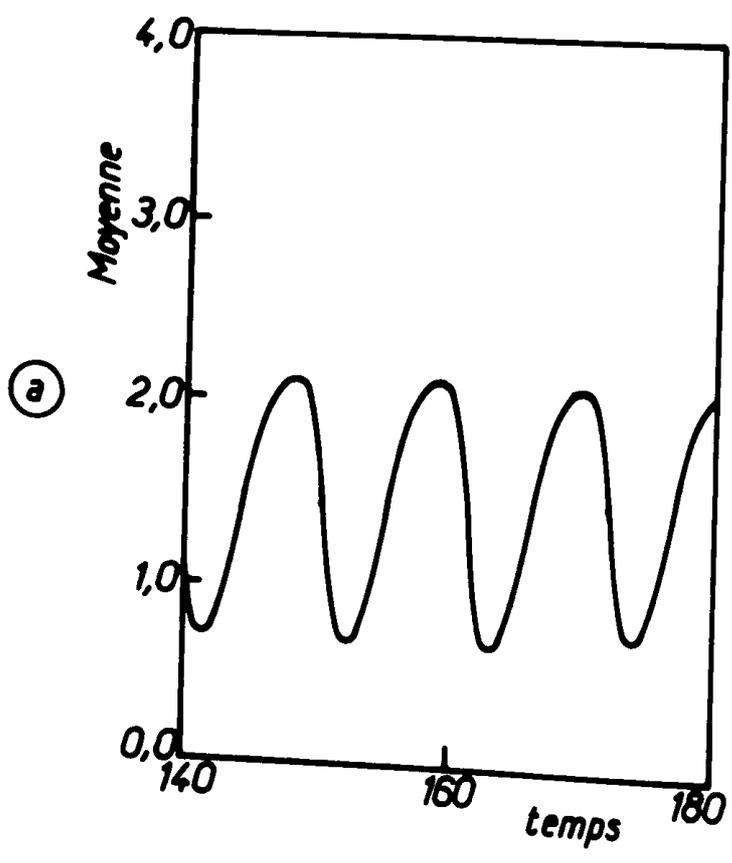
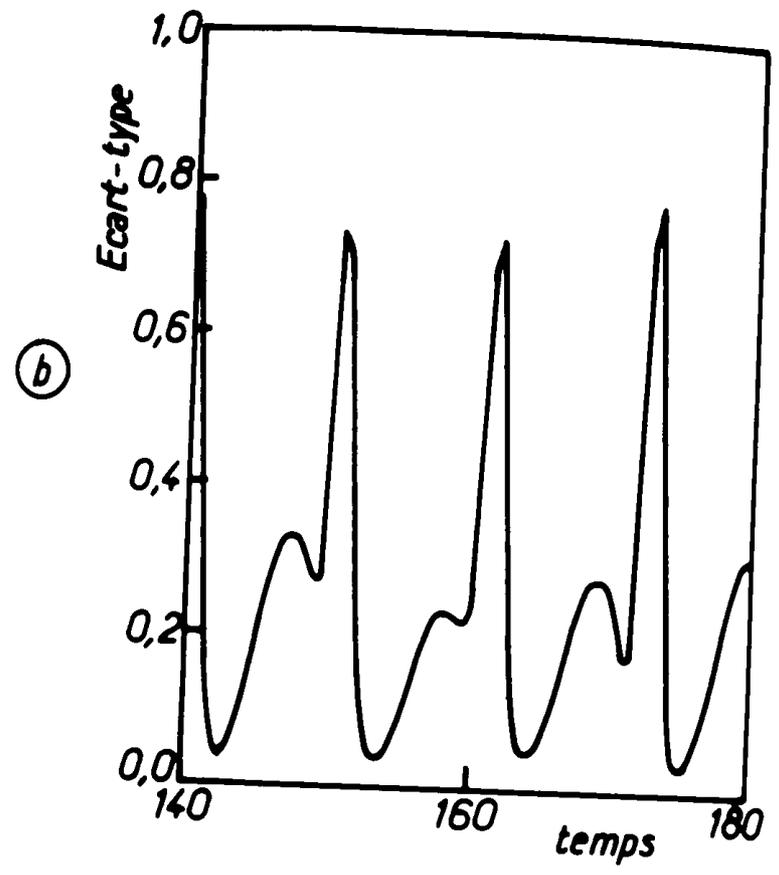
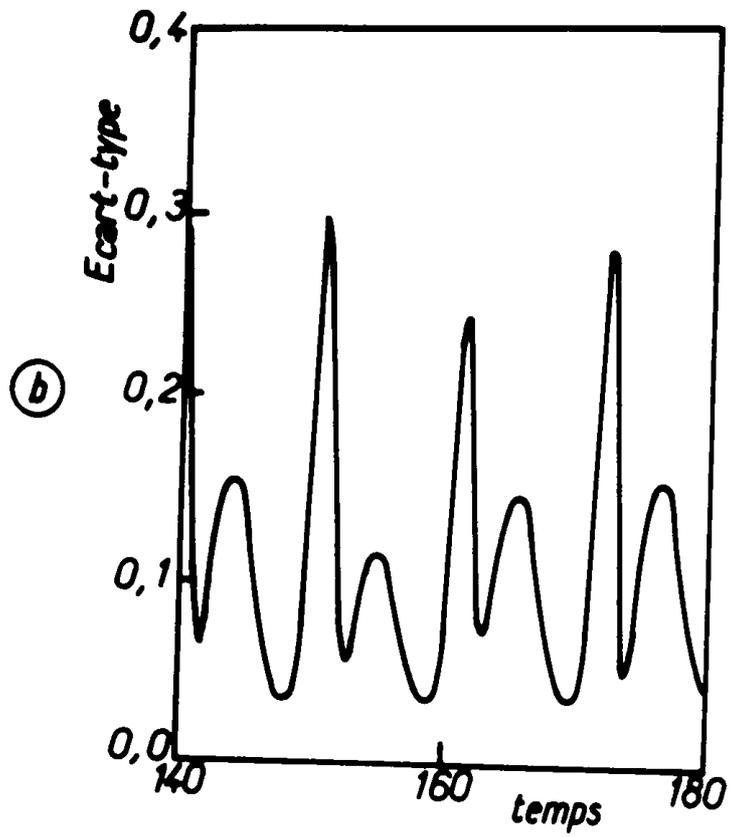


Fig. IV-8 : Moyenne et Ecart-type au cours du temps - Espèce X.

Fig. IV-9 : Moyenne et Ecart-type au cours du temps - Espèce Y.

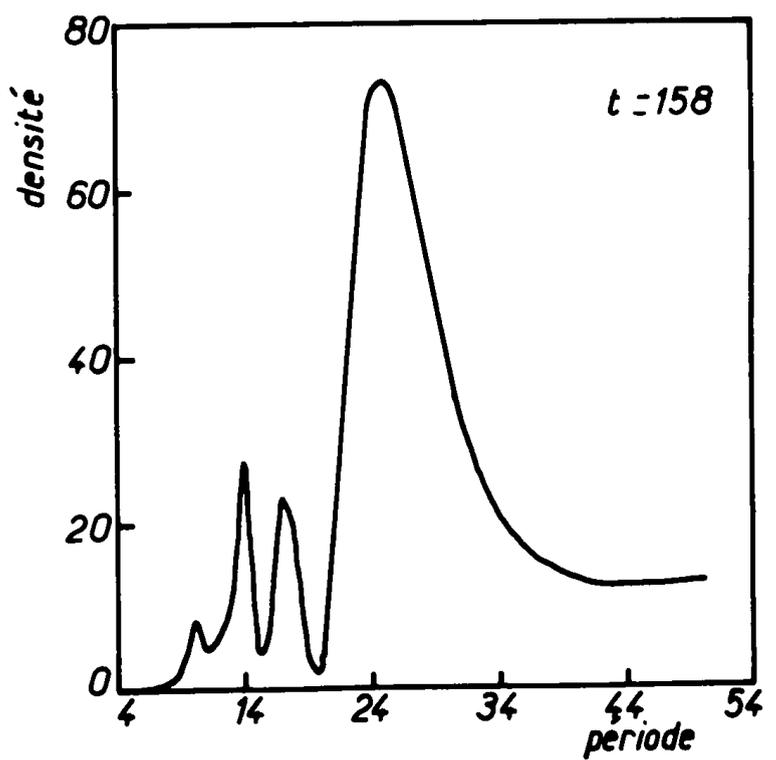
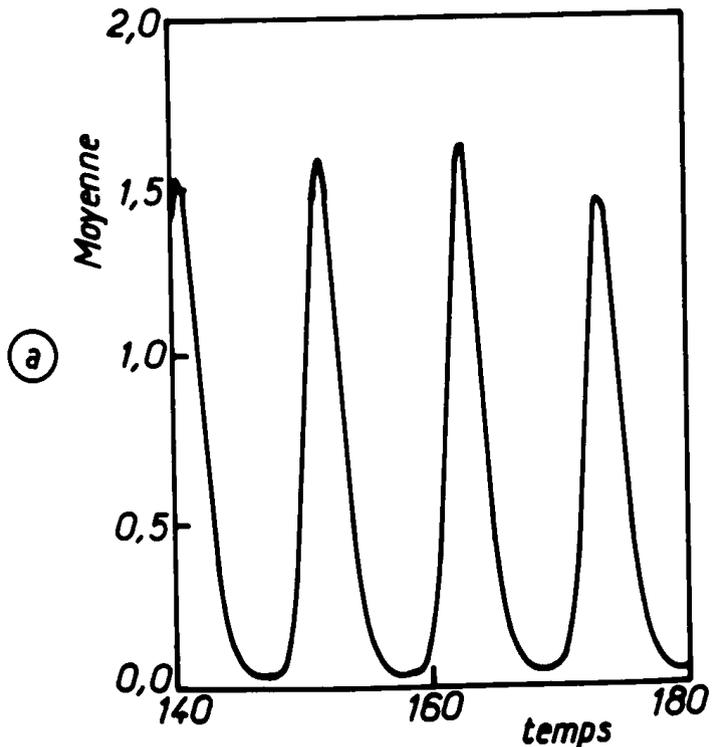
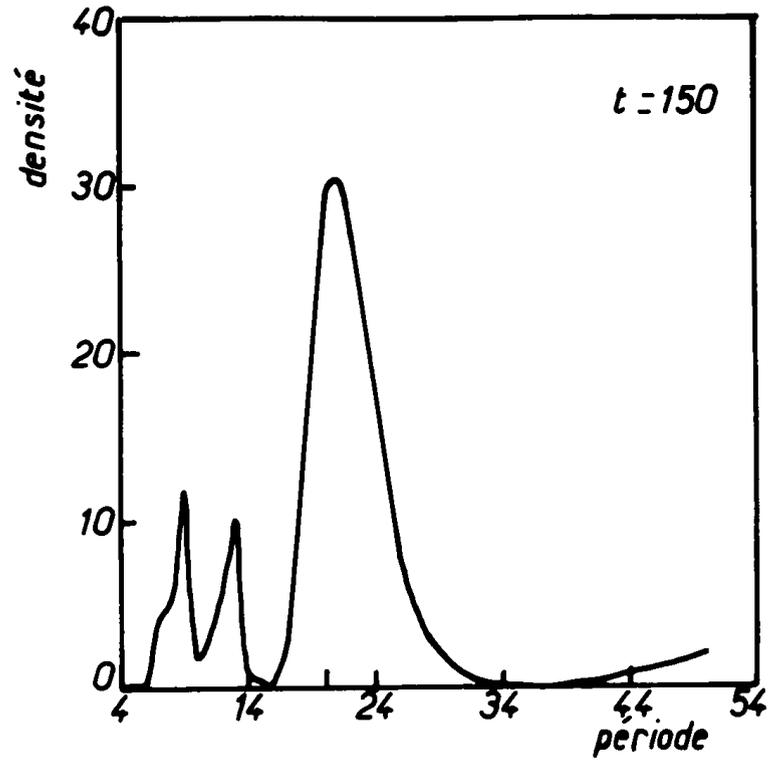
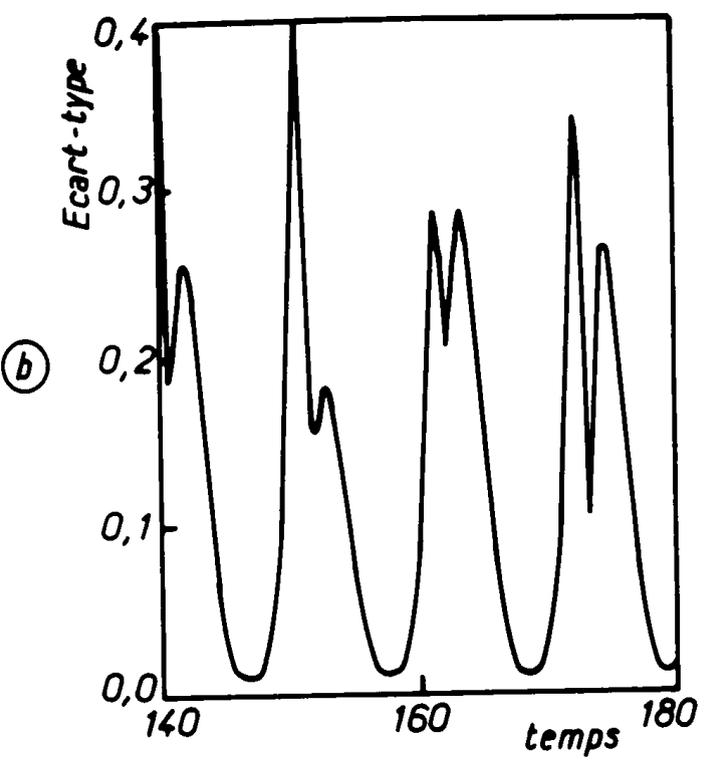


Fig. IV-10 : Moyenne et Ecart-type au cours du temps - Espèce 2.

Fig. IV-12 : Densité Spectrale à deux moments du cycle.

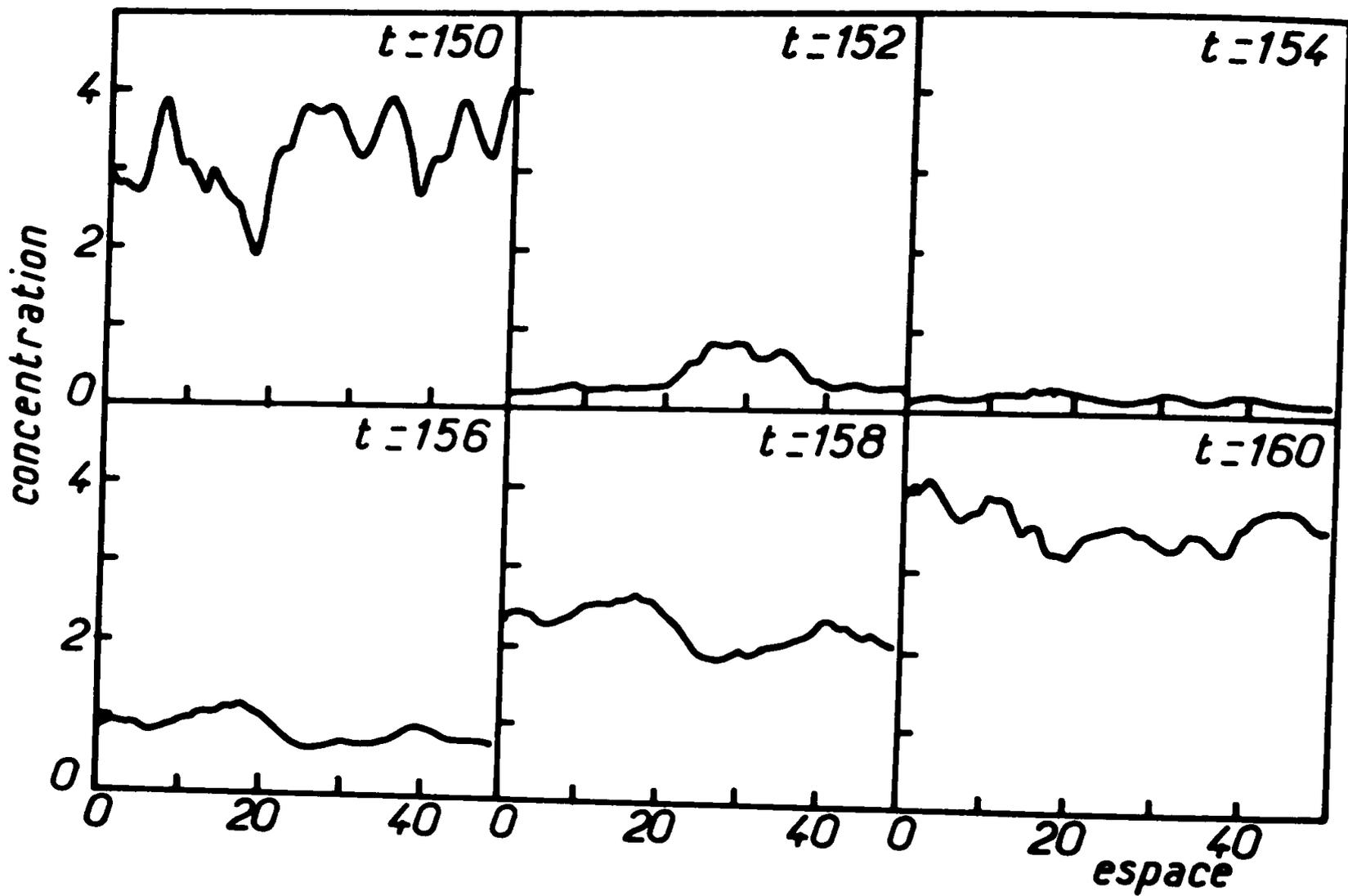


Fig. IV-11 : Cycle Limite en milieu inhomogène (profil de Y dans l'espace).

à des perturbations homogènes ( $\lambda = \infty$ ), il est nécessairement instable par rapport aux perturbations inhomogènes dont les longueurs d'onde sont supérieures à une valeur critique  $\lambda_c$ . En d'autres termes, il existe toujours des modes non nuls excités. Ceci explique que dans un système non agité où se produit une oscillation des concentrations, l'homogénéité initiale ne tarde pas à disparaître. Le calcul ici présenté illustre ce fait qui peut sembler assez naturel. Cependant, il ne s'agit pas seulement de déphasages se produisant entre les diverses parties du système, bien que de tels déphasages existent, mais de domaines où une forte cohérence spatiale apparaît, qui se présentent souvent comme de véritables structures transitoires de quelques périodes spatiales se superposent à l'oscillation d'ensemble. Cette structuration locale n'apparaît qu'à certains moments du cycle, mais se retrouve d'une période à l'autre. Les calculs que nous avons faits ne permettent pas de juger de leur stabilité à long terme. On verra plutôt le déphasage comme une structuration à longue portée, par opposition aux domaines envisagés ci-dessus de tailles faibles par rapport à l'ensemble du système.

Ces remarques ont des implications directes dans l'étude expérimentale de systèmes non agités. On retiendra surtout l'apparition d'un ordre à courte portée, superposé à l'évolution d'ensemble du système.

### C - Structures oscillantes

Dans le paragraphe précédent nous avons vu l'exemple d'un système qui est instable par rapport à des fluctuations homogènes. Le même type d'instabilité peut être obtenu pour des fluctuations inhomogènes seulement. Ainsi, pour les valeurs suivantes des paramètres

$$A = 1 \quad ; \quad k_3 = 1,8 \quad ; \quad k_4 = 0,6 \quad (c = 3)$$

$$k_2 = 1/d; \quad D_X = 32 \quad ; \quad D_Y = D_Z = 0$$

nous pouvons tracer les valeurs de  $d_T$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (fig. 13). La courbe formée, au dessus de laquelle  $\Gamma$  est positif, présente un minimum à

$$\lambda = 10 \quad , \quad d = 315$$

Pour  $d$  supérieur à 315 il existe un domaine de longueurs d'onde instables.

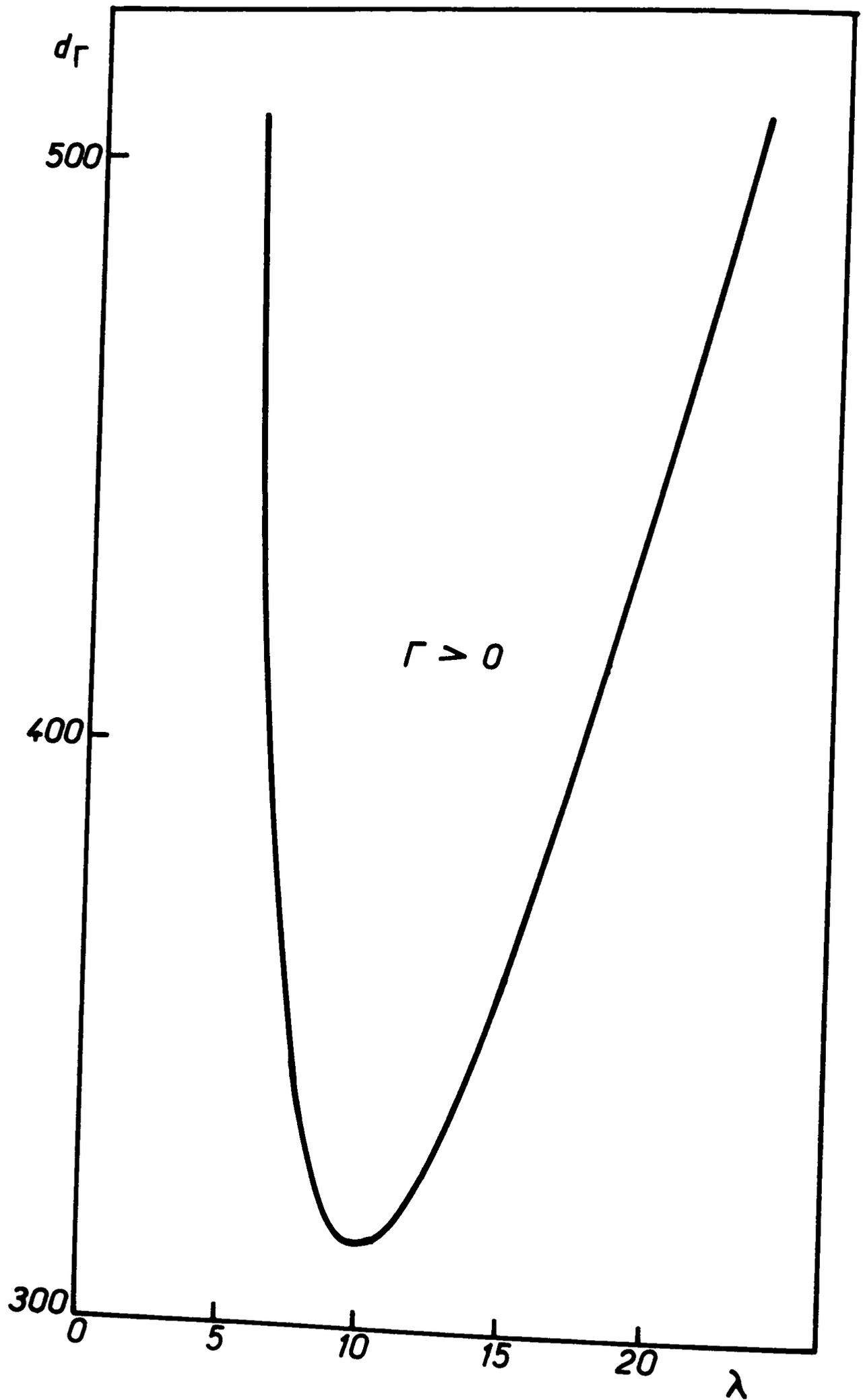


Fig. IV-13 : Domaine d'Instabilité en fonction de la longueur d'onde (2 modes normaux instables).

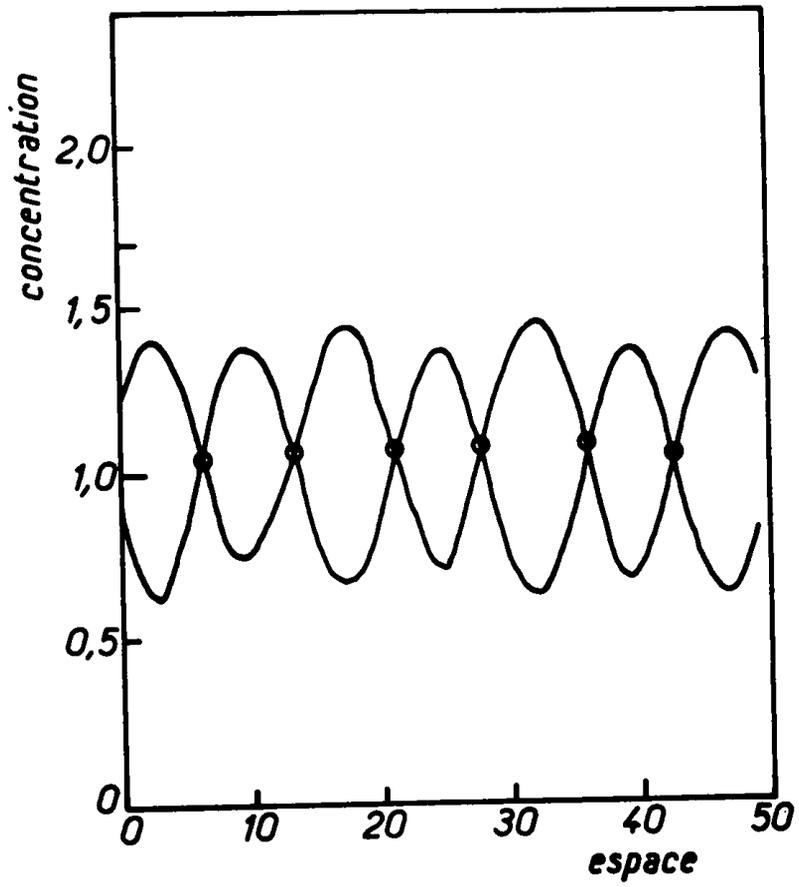


Fig. IV-14 : "Corde Vibrante".

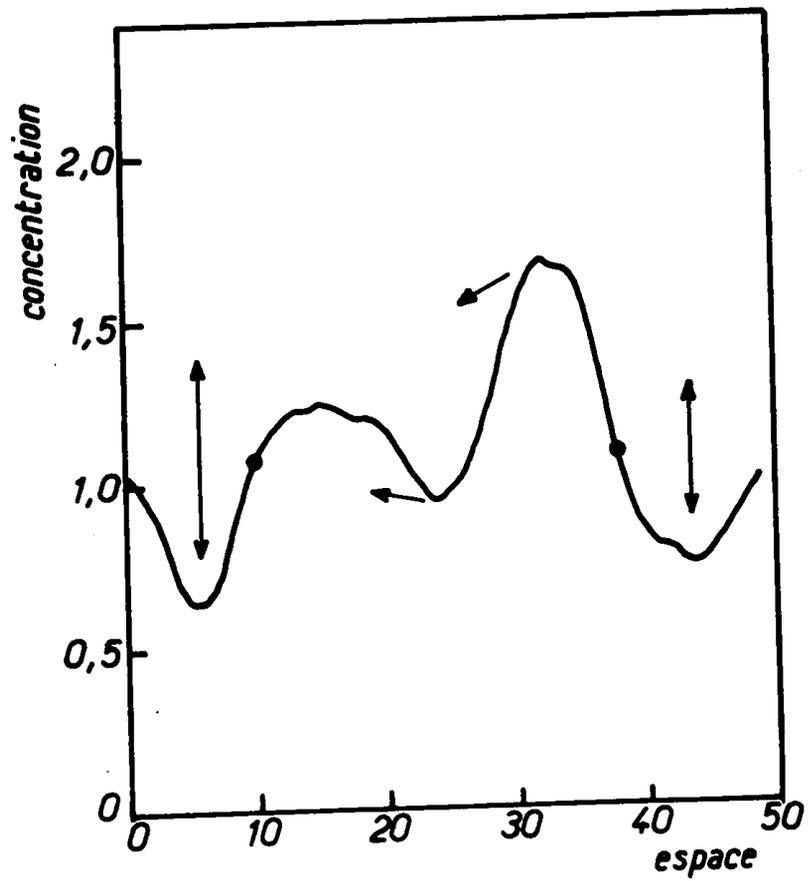


Fig. IV-15 : Structure Oscillante  
Espèce X - (• noeud de vibration).

$\Delta$  étant négatif dans tout le plan, il existe dans ce domaine deux modes normaux instables. Pour  $d$  égal à 360, celui-ci s'étend de 7 à 15 unités d'espace.

Nous avons fait plusieurs calculs dans des conditions similaires, différant seulement par les valeurs des coefficients de diffusion, lorsque les concentrations des espèces intermédiaires sont fixées aux bornes du système à la valeur de l'état stationnaire homogène.

Le comportement du système est en général complexe. Il se forme ce qu'on peut appeler une "*structure oscillante*" : les concentrations des espèces intermédiaires oscillent dans le temps et dans l'espace. Dans la plupart des cas, aucune structure stationnaire ne semble devoir être atteinte. On peut résumer le comportement du système en disant que le profil des concentrations ressemble à une corde fixée à ses extrémités et agitée de mouvements transversaux.

Cependant, ces mouvements ne sont pas aléatoires et l'on peut en dégager quelques caractéristiques qui se retrouvent dans des situations variées.

Certains points du système se fixent à la concentration stationnaire et forment ainsi des noeuds de vibration : ils n'oscillent pas ou peu. Certains de ces noeuds, ceux qui oscillent légèrement semble-t-il, émettent des ondes de concentration qui se déplacent rapidement en s'amortissant à l'approche d'un autre noeud ou d'une frontière du système. Dans certains cas, ces ondes peuvent atteindre une amplitude, une "*force*" suffisante pour entraîner le noeud qui les arrêtaient jusque-là, celui-ci se mettant à osciller violemment, donc à disparaître en tant que noeud. Un noeud peut apparaître, disparaître ou se déplacer.

L'espace compris entre deux noeuds, assez proches, peut osciller en phase. Il n'y a pas alors de propagation entre les deux noeuds. Enfin, lorsque le niveau de fluctuations est faible, ce mode d'oscillation peut s'étendre à l'ensemble du système qui se présente alors comme une véritable corde vibrante, peu stable semble-t-il. La figure 14 présente la concentration de l'espèce X dans deux états en opposition de phase. On remarque 6 noeuds de vibration. Les paramètres utilisés sont ceux indiqués ci-dessus, sauf  $D_X$  qui vaut 2.

La figure 15 présente un état instantané du profil de concentration de l'espèce X. Il comporte deux noeuds. Entre ces noeuds et les limites du système, l'oscillation se fait à peu près sans propagation. Entre les deux noeuds,

une onde se déplace de droite à gauche. Les figures ne donnent qu'une idée approximative des phénomènes qui ne peuvent être correctement rapportés que par un film, tel que celui que nous avons réalisé.

Le fait que dans un tel système des centres d'émission puissent apparaître spontanément nous semble particulièrement intéressant. Ce comportement ressemble fortement aux observations faites en étudiant la réaction de Belousov-Zhabotinskii (voir chapitre VI), particulièrement en couche mince. Cependant, pour faire une comparaison valable, il serait utile de simuler des systèmes plus grands pour diminuer l'effet des bords, et peut-être à deux dimensions.

Le comportement global du système illustre assez bien l'idée de "turbulence" chimique émise récemment (53) : aucune cohérence ne s'établit à long terme et à longue portée, sauf dans des cas particuliers. Il existe cependant une cohérence à courte portée, qui se maintient dans une forme déterminée pendant un temps fini, dans un domaine limité. Cet aspect apparaissait déjà dans l'exemple du paragraphe C.

Enfin, particulièrement intéressante est l'apparition de frontières nouvelles à l'intérieur du système. L'espace entre deux neuds semble former quelquefois une "cellule", un objet, au comportement propre et dont l'intérieur est relativement isolé du milieu qui l'entoure.

Ce type de localisation est très différent de celui obtenu à contrainte inhomogène, où les conditions de stabilité varient en fonction de la position (16). Ici, aucune inhomogénéité initiale, ni des contraintes, ni des espèces intermédiaires n'est introduite.

## D - Structures fixes

Nous avons obtenu des structures spatiales fixes lorsque le terme  $\Delta$  est positif dans un domaine fini de longueur d'onde,  $\Gamma$  étant négatif.

Soit le jeu de paramètres suivant :

$$A = 2 \quad ; \quad k_2 = 1/d \quad ; \quad k_3 = 1 \quad ; \quad k_4 = 1/1,4 \quad (c = 1,4)$$

$$D_X = 0 \quad ; \quad D_Y = 10^3 \quad ; \quad D_Z = 20$$

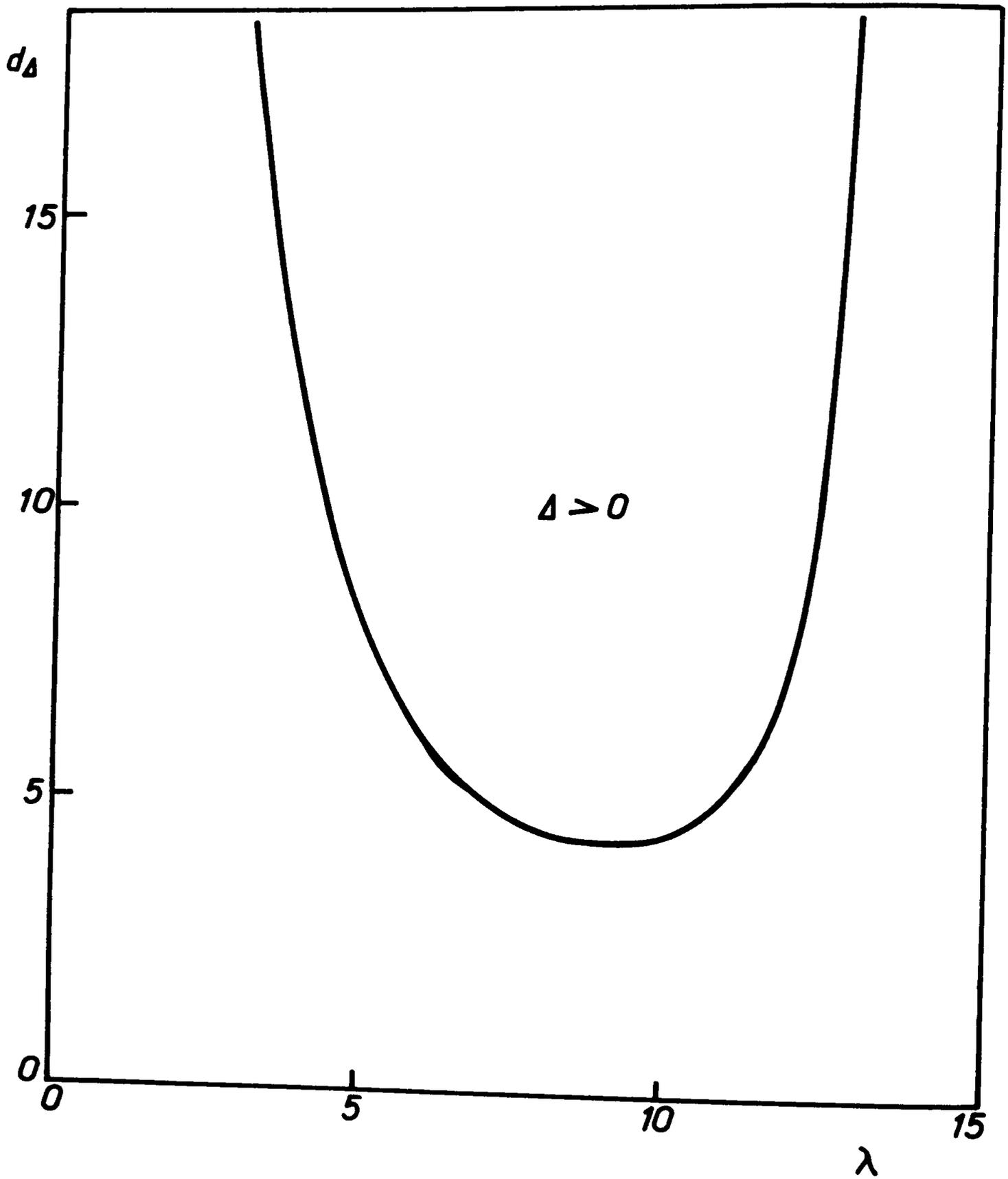


Fig. IV-16 : *Domaine d'Instabilité (1 mode normal instable).*

Comme précédemment nous pouvons tracer la frontière du domaine d'instabilité dans l'espace  $(d, \lambda)$  en utilisant la relation |31| (fig. 16). La courbe présente un minimum pour

$$\lambda = 10 \quad ; \quad d = 4,35$$

Nous avons fait plusieurs calculs avec

$$k_2 = 0,1 \quad (d = 10)$$

L'état stationnaire homogène a alors pour coordonnée

$$x_S = 2,23 \quad y_S = 1,60 \quad z_S = 0,63$$

Sont instables les longueurs d'onde situées dans le domaine

$$4,3 < \lambda < 12,3$$

ce qui, pour un système de longueur 50, correspond aux modes 8 à 23.

Nous considérons un système initialement homogène à l'état stationnaire, avec des conditions aux limites à "flux nul". Nous laissons se former la structure sous l'effet des fluctuations.

Plusieurs calculs ont été faits pour un système de longueur 50. Deux types de structures ont été obtenus. Soit asymétrique du mode 1 ( $\lambda = 100$ ) (fig. 17)\*, dont il existe deux formes de "polarité" opposées ; soit une symétrique de mode 2 ( $\lambda = 50$ ) (fig. 18).

La multiplicité des "histoires" est obtenue simplement en prenant des séries de nombres pseudo-aléatoires différents. Il serait en principe possible de déterminer la probabilité d'obtenir l'une ou l'autre forme de structure. Il faudrait pour cela faire un grand nombre de calculs pour que le résultat soit significatif. La structure de mode 1 semble à cet égard plus probable.

---

\* On donne le profil de  $x$  et  $z$ , celui de  $y$  étant similaire à celui de  $x$ .

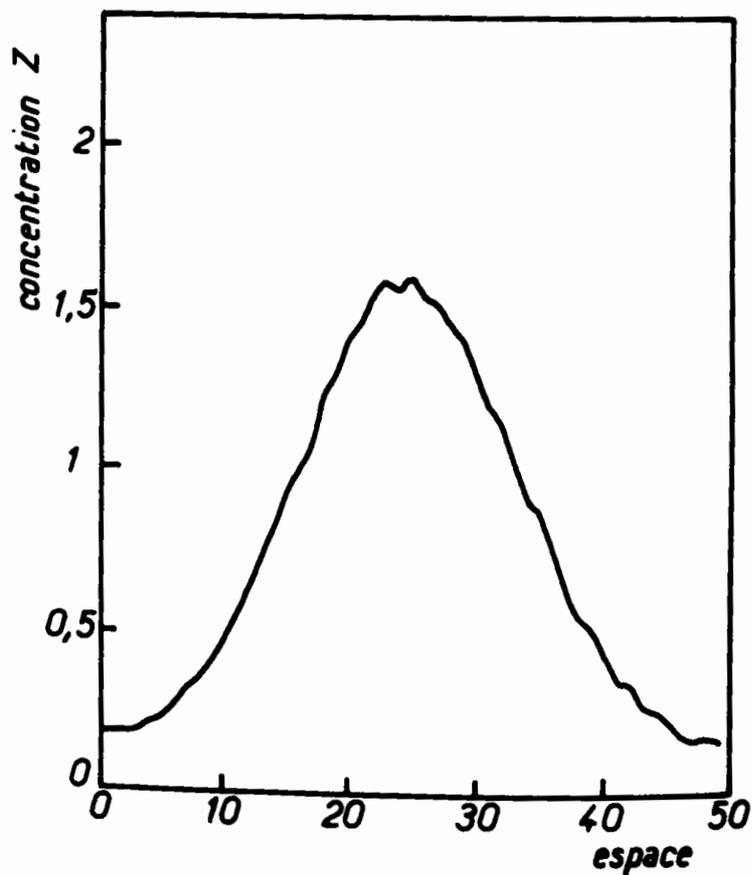
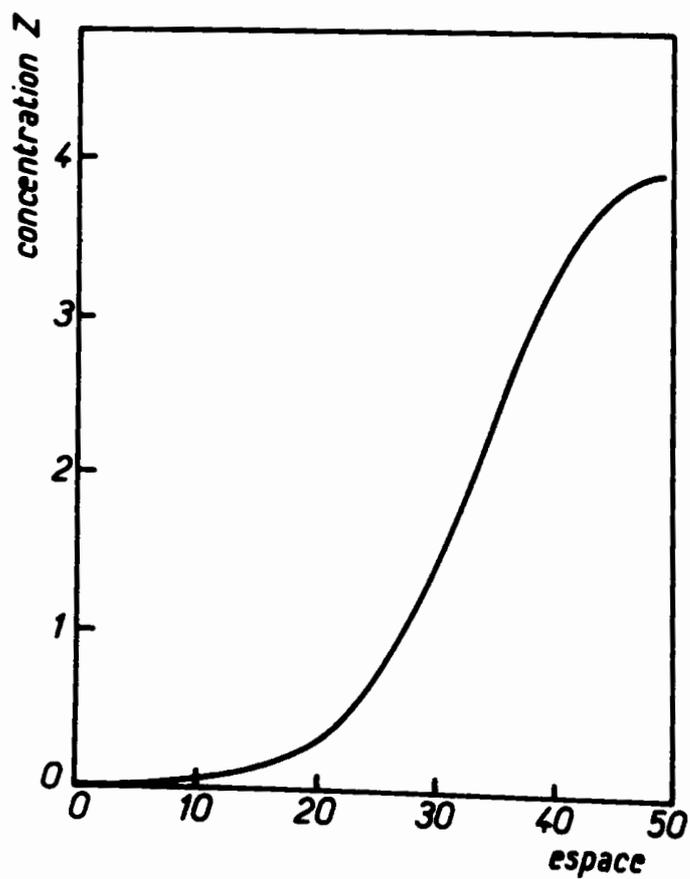
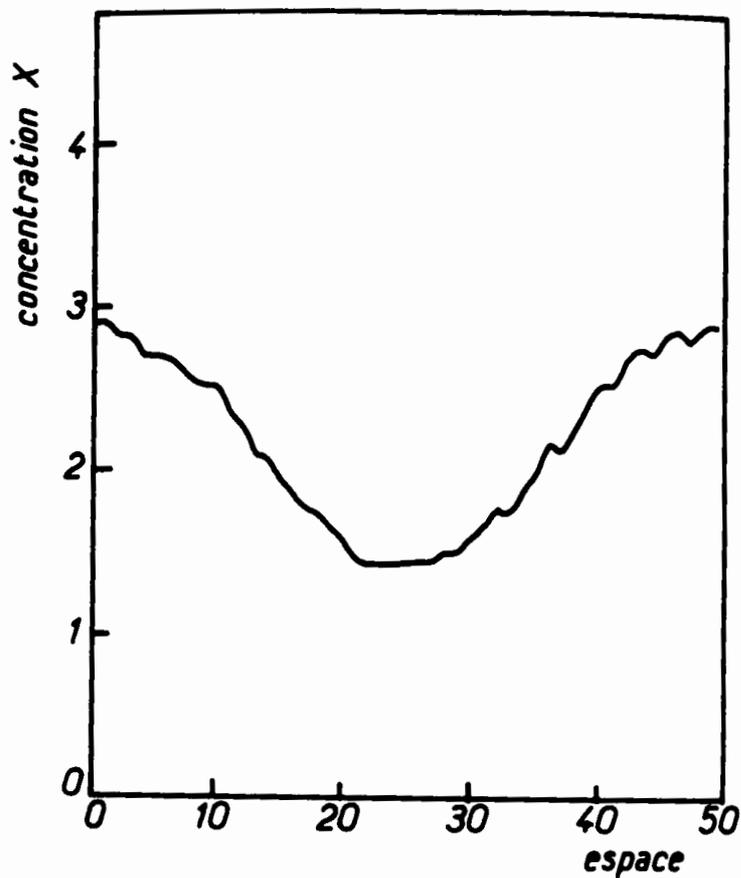


Fig. IV-17 : Structure Spatiale Polaire de mode 1.

Fig. IV-18 : Structure Spatiale Symétrique (mode 2,  $L = 50$ ).

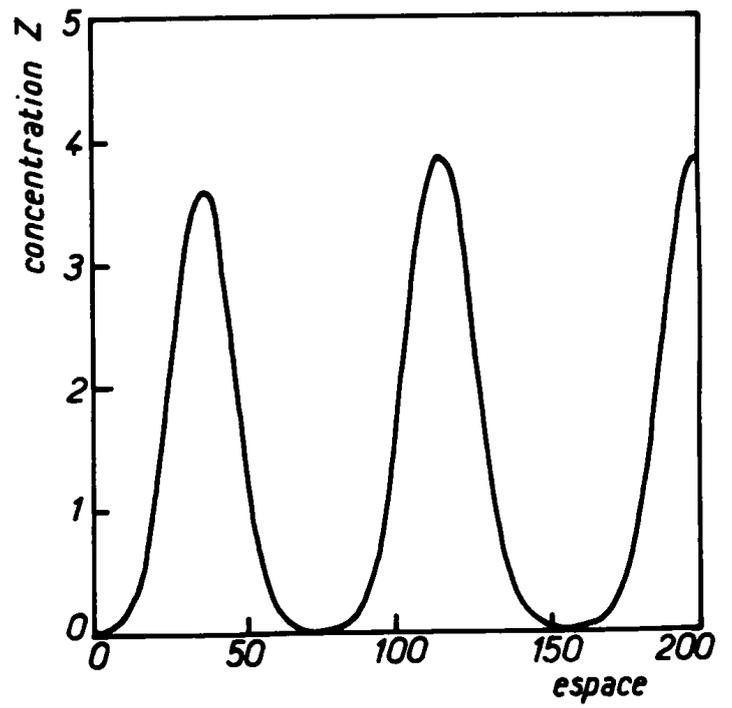
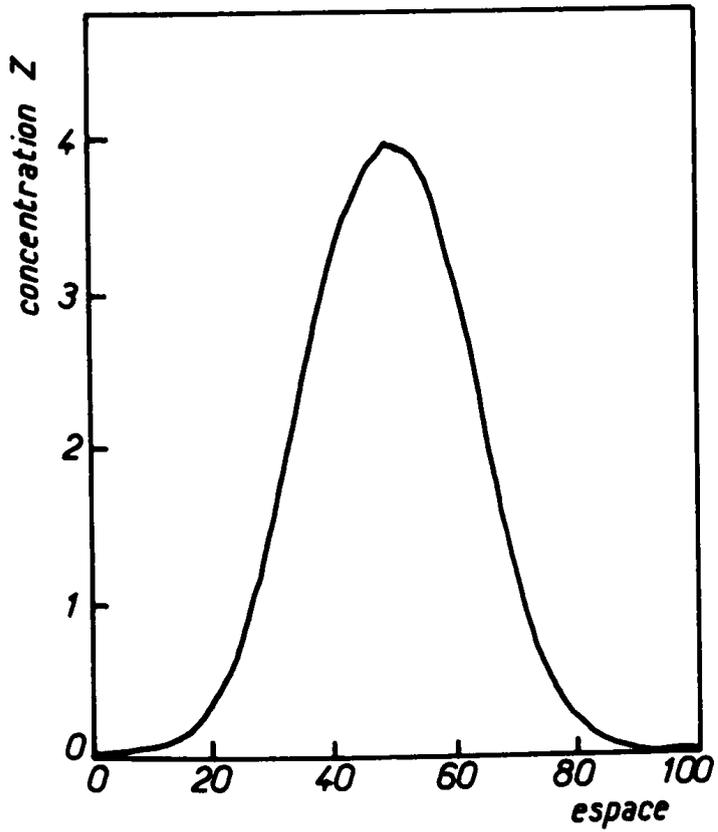
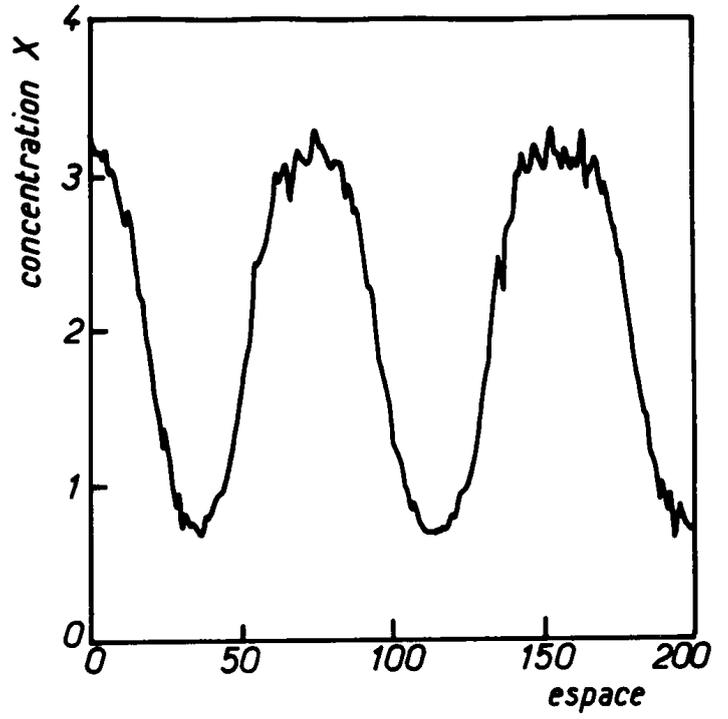
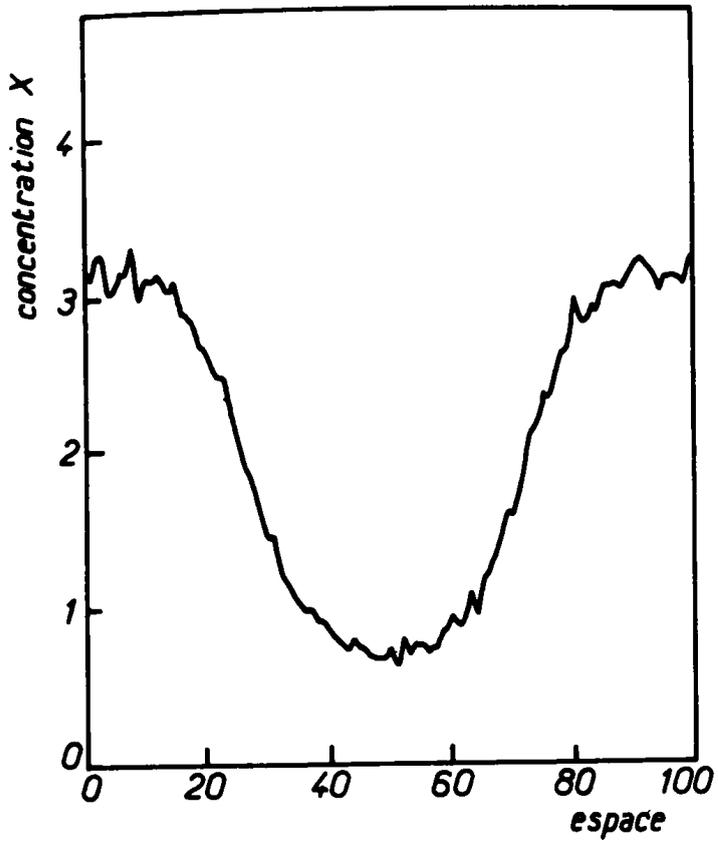


Fig. IV-19 : Structure Symétrique (mode 2, L = 100).

Fig. IV-20 : Structure mode 5, L = 200.

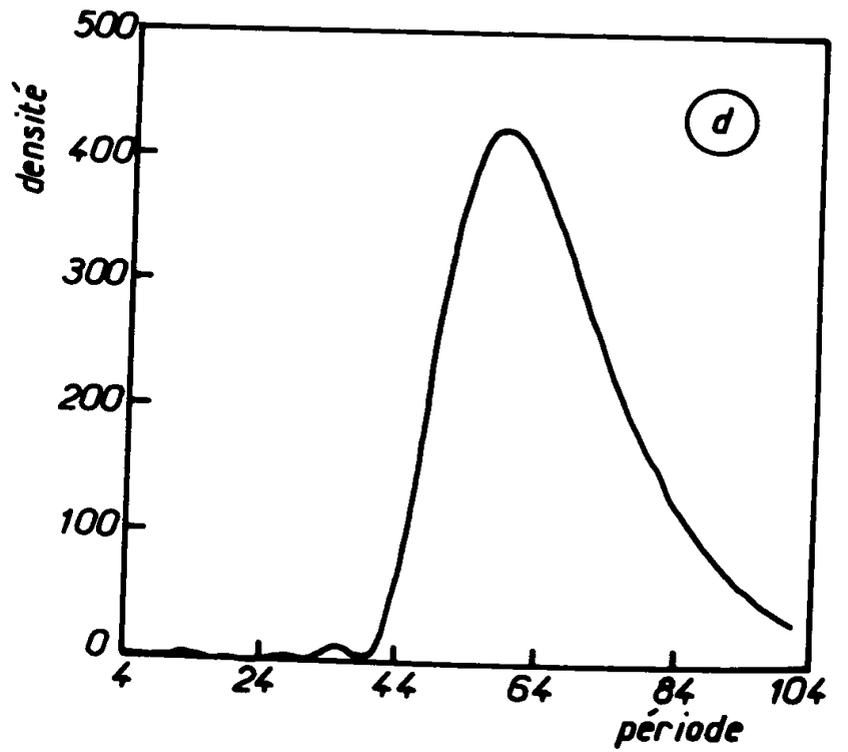
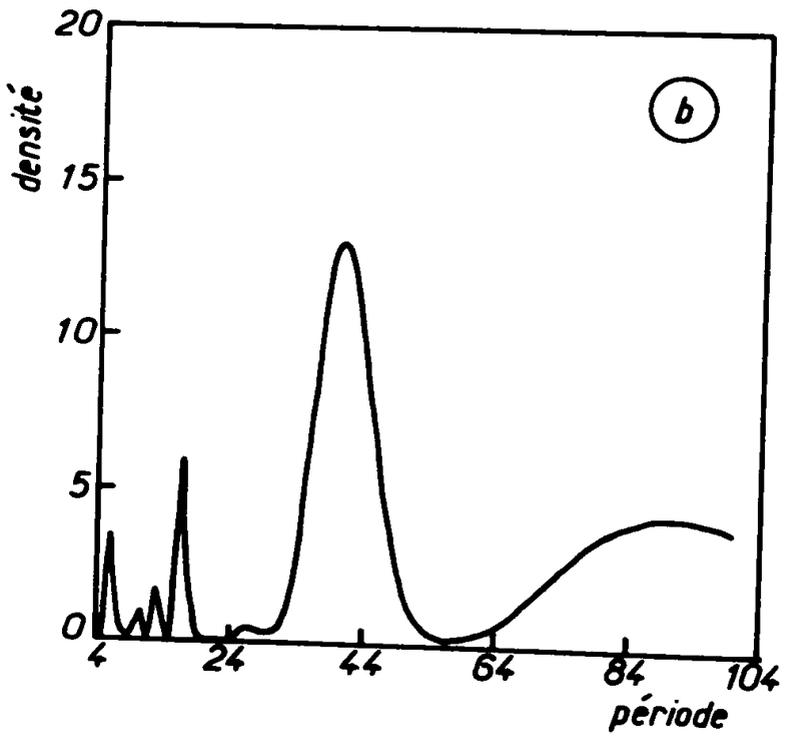
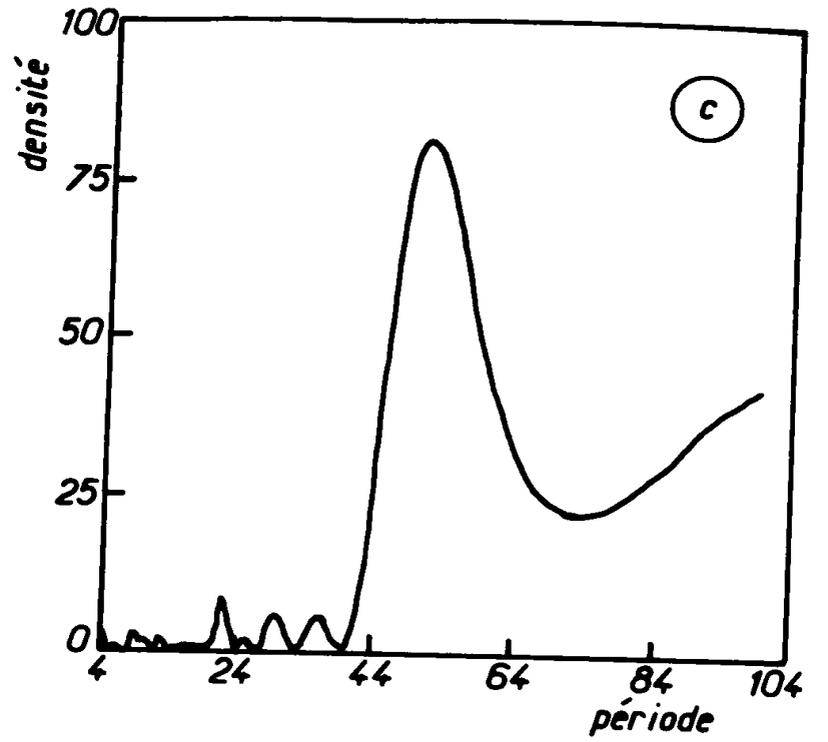
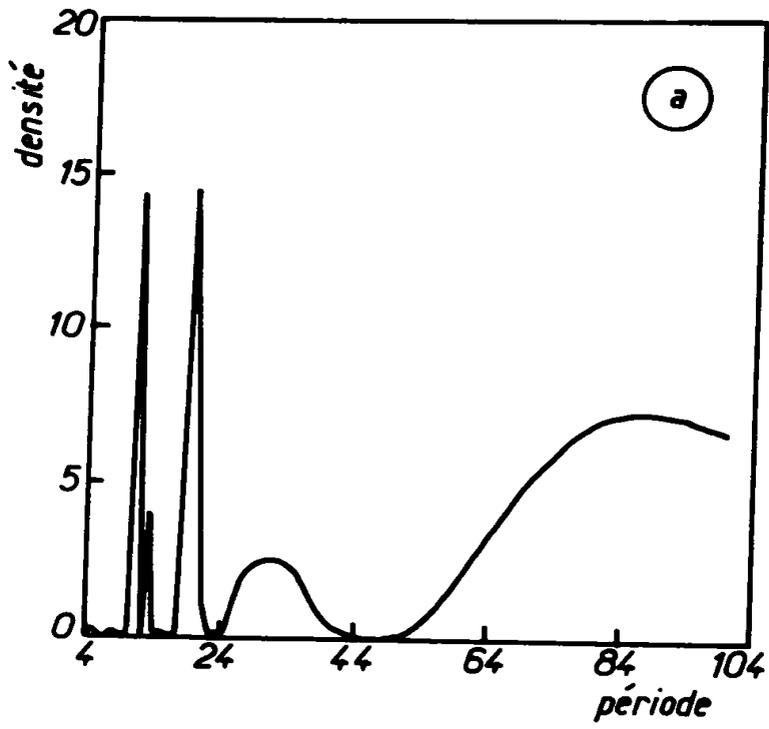


Fig. IV-21 : Densité Spectrale au cours de la formation d'une structure.

Dans un système de longueur 100, nous avons obtenu une structure de mode 2 ( $\lambda = 100$ ) après passage transitoire par une structure de mode 3 (fig. 19). Dans un système de longueur 200, il se forme une structure de mode 5 ( $\lambda = 80$ ) (fig. 20). Dans ces deux derniers cas, il n'est pas possible d'affirmer que ces seules structures soient stables, trop peu de calculs ayant été faits.

Lorsque le mode est impair, la structure n'est pas symétrique. Il y a brisement de symétrie au cours de l'évolution alors que les contraintes sont homogènes et isotropes. Ce résultat n'est pas en contradiction avec le principe de Curie. En effet, les fluctuations des concentrations introduisent une dissymétrie qui empêche d'appliquer ce principe à une structure donnée. Cependant, si l'on considère la moyenne d'un grand nombre d'"histoires", on peut y appliquer le principe de Curie ; les fluctuations disparaissent, l'assymétrie aussi. Ceci indique que les deux formes de structure "*gauche*" ou "*droite*", en quelque sorte, sont également probables.

Une remarque générale s'impose : les structures obtenues correspondent à des modes non excités à l'état stationnaire. En d'autres termes, une perturbation infinitésimale de même mode que la structure finale est régressive. Le résultat en lui-même n'est pas surprenant si l'on considère que la structure finale n'est en aucune manière une perturbation infinitésimale de l'état stationnaire homogène ; c'est un état très différent, en partie parce que l'état stationnaire est très instable. La surprise vient plutôt du fait que dans presque tous les cas la structure sort directement du bruit auquel est soumis l'état stationnaire, sans hésitation apparente, comme si le mode correspondant était instable. Nous pouvons montrer qu'il n'y a là aucune contradiction avec l'analyse de la stabilité linéaire.

Pour ce faire, nous analysons la cohérence spatiale des fluctuations au voisinage de l'état stationnaire. La transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale permet de découvrir que pendant toute la phase initiale où le système est macroscopiquement homogène, les contributions spectrales dans le domaine excité sont importantes (fig. 21a et b). Elles disparaissent progressivement au profit de contributions de longueur d'onde plus grandes (fig. 21 b à d), pendant que se forme la structure spatiale qui émerge macroscopiquement du bruit (fig. 21 d). Dans le cas présent la structure de mode 3 ( $\lambda = 66$ ) se transforme ultérieurement en structure de mode 2 (fig. 20). Le mécanisme de formation de cette structure est donc bien normal. Des structures de longueur d'onde de plus en plus grandes se succèdent jusqu'à ce qu'un état stable soit trouvé.

#### 4 - CONCLUSION

Les difficultés que l'on rencontre dans l'étude d'un schéma réactionnel tiennent à la grande variété des phénomènes qui peuvent se produire. Les exemples étudiés ci-dessus en sont la preuve. Bien d'autres situations peuvent être envisagées, par exemples celles où deux types d'instabilité existent simultanément, dans deux domaines de longueur d'onde (un ou deux modes normaux instables). Cependant, pour un jeu de paramètres donné, la variété des comportements est déjà grande ; soit que plusieurs états stationnaires inhomogènes stables existent (III-D), soit que plusieurs régimes de fonctionnement se succèdent dans le temps ou l'espace (III-B). Au total, prédire l'existence de ces structures et analyser leur stabilité est un problème difficile.

Lorsqu'on utilise une méthode numérique, il est exclu de considérer un système initialement homogène car il resterait ainsi. On est donc contraint à envisager une inhomogénéité initiale. On trouve alors que dans une certaine mesure, la structure finale obtenue dépend de l'état initial du système. Il en est de même lorsqu'on veut tester sa stabilité en la perturbant de manière définie : la réponse est propre à la perturbation envisagée.

La méthode de Monte-Carlo est plus satisfaisante puisqu'elle inclut une représentation des fluctuations, ce qui manque aux méthodes numériques. Nous verrons au chapitre suivant que ces fluctuations peuvent être réalistes et rendre compte ainsi des propriétés stochastiques propres du système chimique. Il est donc possible, dans un système initialement homogène, de voir se former spontanément une structure dont la stabilité est assurée par rapport au grand nombre de perturbations qu'elle a subi au cours de sa formation. Il reste que dans certains cas, plusieurs structures stables peuvent être obtenues, ce qui laisse un certain hasard apparent dans le choix de l'état final. Le système a donc des états stationnaires multiples comme peuvent en avoir certains systèmes homogènes (chapitre V). Pour reprendre le langage de THOM (68), nous dirons qu'il existe plusieurs "*bassins attracteurs*". Lorsque ces bassins sont peu profonds par rapport à l'amplitude moyenne des fluctuations, on pourra avoir passage de l'un à l'autre. C'est le cas, semble-t-il, en régime "*turbulent*".

On imagine l'importance du rôle des fluctuations dans de telles conditions. C'est pourquoi leur analyse constitue un sujet important dans l'étude récente des systèmes dissipatifs. Le chapitre suivant est consacré à notre contribution dans ce domaine.

## CHAPITRE V

### LES FLUCTUATIONS DANS LES SYSTEMES DISSIPATIFS CHIMIQUES

## 1 - INTRODUCTION

L'étude de structures dissipatives par la méthode de Monte-Carlo telle qu'elle apparaît dans le chapitre précédent, laisse entrevoir l'importance du rôle des fluctuations dans l'évolution d'un système dissipatif.

Si l'on ne l'évoque généralement pas dans l'étude classique du système chimique, c'est que, dans les conditions le plus souvent adoptées à savoir à proximité de l'équilibre thermodynamique, elles sont régressives. L'étude cinétique du système chimique fait alors appel à des équations déterministes, comme celles envisagées au chapitre II, dans lesquelles les variables qui décrivent l'état du système sont des grandeurs macroscopiques moyennes. L'étude des fluctuations échappe donc complètement à une telle description. Un traitement stochastique est nécessaire.

L'étude des fluctuations a déjà été faite assez complètement au voisinage de l'équilibre thermodynamique. On sait que la relation d'Einstein, sous la forme suivante (1,69,73)

$$P(\delta X) \sim e^{-\frac{(\delta_2 S)_e}{2k}}$$

relie la probabilité d'une déviation  $\delta X$  à l'entropie d'excès évaluée à l'équilibre ;  $k$  est la constante de Boltzmann.

Il existe plusieurs manières d'introduire ou de décrire les fluctuations dans le but de déduire une équation cinétique stochastique dans laquelle interviennent, cette fois, des variables aléatoires.

Partant de l'équation cinétique déterministe

$$\frac{dx}{dt} = f(x)$$

on forme une équation stochastique

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + K(t)$$

où  $X$  est une variable aléatoire et  $K$  une fonction aléatoire de moyenne nulle et de propriétés particulières (70,71). Ceci constitue la méthode de LANGEVIN (72).

Malheureusement, un tel procédé ne s'applique pas lorsque la fonction  $f(X)$  est non linéaire, à cause de l'inexistence de solutions, telles que la moyenne de la variable aléatoire  $X$  ainsi déduite obéisse à l'équation déterministe initiale (70).

La théorie des processus markovien permet d'établir l'équation de FOKKER-PLANCK qui, sous la forme suivante

$$\frac{\partial P(X)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial X} [A(X) P(X)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} [B(X) P(X)]$$

décrit l'évolution de la fonction de distribution à l'approche de l'équilibre statistique. Cette équation ne s'applique pas non plus aux systèmes non linéaires, puisqu'il n'est pas possible de trouver des fonctions  $A(X)$  et  $B(X)$  uniques telles que la moyenne obéisse à l'équation déterministe. On remarquera, de plus, que les méthodes qui introduisent les fluctuations a priori, ne permettront pas d'obtenir une information nouvelle (73).

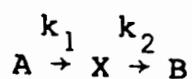
Les fluctuations doivent être analysées dans un cadre théorique beaucoup plus large comme la théorie des processus stochastiques, ou même la mécanique statistique.

Dans le paragraphe suivant, nous rappelons les traits principaux de la théorie stochastique de la réaction chimique et les principaux résultats qu'elle permet d'obtenir.

## 2 - EQUATIONS CINETIQUES STOCHASTIQUES

Il est possible de développer une théorie stochastique de la réaction chimique (66), dans laquelle chaque étape du schéma réactionnel définit un processus markovien dans l'espace des nombres de particules. On en déduit alors l'équation maîtresse qui décrit l'évolution de la fonction de distribution.

Ainsi considérons le schéma simple suivant :



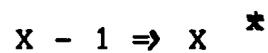
où  $A$  et  $B$  sont des contraintes,  $X$  une espèce intermédiaire.

Il existe un état stationnaire stable

$$X_S = \frac{k_1 A}{k_2}$$

On suppose que les fluctuations des contraintes A et B ont une échelle de temps lente par rapport à celle de X (45). Soit P(X) la fonction de distribution, X étant le nombre de particules de l'espèce X.

A la première étape correspond le processus



dont la probabilité pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$  est

$$k_1 A \Delta t$$

De même, à la deuxième étape correspond le processus



de probabilité

$$k_2 (X + 1) \Delta t$$

Nous pouvons exprimer la fonction de distribution au temps t en fonction de sa valeur au temps t -  $\Delta t$  et des probabilités de chaque processus.

$$P(X, t) = P(X - 1, t - \Delta t) k_1 A \Delta t + P(X + 1, t - \Delta t) k_2 (X + 1) \Delta t \\ + P(X, t - \Delta t) (1 - k_1 A \Delta t - k_2 X \Delta t)$$

Le troisième terme correspond à la possibilité pour qu'aucune transformation ne se produise pendant le temps  $\Delta t$ . Il vient

$$\frac{P(X, t) - P(X, t - \Delta t)}{\Delta t} = P(X - 1, t - \Delta t) k_1 A + P(X + 1, t - \Delta t) k_2 (X + 1) \\ - P(X, t - \Delta t) (k_1 A + k_2 X)$$

---

\* La flèche est synonyme de devient.

qui tend vers

$$\frac{\partial P}{\partial t} (X, t)$$

quand  $\Delta t$  tend vers zéro.

Ceci constitue l'équation maîtresse. On voit que c'est une équation aux différences fines ce qui complique sa résolution. Pour la résoudre on utilise fréquemment la fonction génératrice des moments (45)

$$f(S, t) = \sum_X S^X P(X, t)$$

qui a les propriétés suivantes

$$f(1) = 1$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial S} \right)_{S=1} = \sum_X X P(X) = \langle X \rangle$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial S} \left( S \frac{\partial f}{\partial S} \right) \right)_{S=1} = \sum_X X^2 P(X) = \langle X^2 \rangle$$

En multipliant l'équation maîtresse par  $S^X$  et en sommant sur  $X$  on obtient l'équation suivante

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (S - 1) (k_1 A f - k_2 \frac{\partial f}{\partial S})$$

A l'état stationnaire on obtient

$$k_1 A f = k_2 \frac{\partial f}{\partial S}$$

dont la solution est

$$f(S) = e^{X_S (\Delta - 1)}$$

d'où les moments

$$\langle X \rangle = X_S$$

$$\langle X^2 \rangle = X_S + X_S^2$$

$$\langle \delta X^2 \rangle = X_S$$

avec

$$\delta X = X - \langle X \rangle$$

On observe que le second moment centré est égal à la moyenne, ce qui caractérise une distribution de Poisson. Ce résultat, déjà obtenu à l'équilibre, est valable au voisinage d'un état stationnaire lorsque tous les processus sont comme ici linéaires (étapes monomoléculaires (49)). Ce résultat n'est plus valable lorsque des étapes bimoléculaires sont présentes, et l'on trouve (74,73) que l'amplitude des fluctuations prend la forme

$$\langle \delta X^2 \rangle = \alpha \langle X \rangle$$

où  $\alpha$  dépend du schéma réactionnel étudié.

Nous avons calculé ce terme  $\alpha$  pour un schéma réactionnel quelconque faisant intervenir une seule espèce intermédiaire dans des étapes mono et bimoléculaires.

En effet, dans un tel système, seuls les quatre types de processus suivants peuvent intervenir :

type 0	$A \rightarrow X$	$V_0 = k A$	*
type 1	$X \rightarrow B$	$V_1 = k \langle X \rangle$	
type 1'	$A + X \rightarrow 2X$	$V_1' = k A \langle X \rangle$	
type 2	$2X \rightarrow B$	$V_2 = 2k \langle X \rangle$	*

Les termes  $V$  nous servirons plus loin. Nous voyons qu'ils représentent les vitesses déterministes de transformation de l'espèce  $X$ .

L'équation maîtresse aura donc la forme générale

$$\frac{\partial}{\partial t} P(X, t) = \sum T_0 + \sum T_1 + \sum T_1' + \sum T_2$$

où les sommes portent sur des termes de même type qui s'expriment comme suit

---

\* Les processus  $A \rightarrow 2X$  (type 0') et  $2X \rightarrow B + X$  (2') se traitent de manière analogue aux processus 0 et 2.

$$T_0 = k A | P(X - 1) - P(X) |$$

$$T_1 = k | (X + 1) P(X + 1) - X P(X) |$$

$$T'_1 = k A | (X - 1) P(X - 1) - X P(X) |$$

$$T_2 = k | (X + 2)(X + 1) P(X + 2) - X(X - 1) P(X) |$$

La moyenne de la variable aléatoire  $X$  à l'état stationnaire statistique peut être obtenue en calculant

$$\sum_X X \frac{\partial P}{\partial t}(X, t) = \frac{d}{dt} \langle X \rangle$$

Chacun des termes  $T$  conduit aux résultats suivants :

$$\langle X T_0 \rangle = k A = V_0$$

$$\langle X T_1 \rangle = -k \langle X \rangle = -V_1$$

$$\langle X T'_1 \rangle = k A \langle X \rangle = V'_1$$

$$\langle X T_2 \rangle = 2k \langle X^2 \rangle + 2k \langle X \rangle$$

ou, puisqu'on a

$$\langle X^2 \rangle = \langle \delta X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

$$\langle X T^2 \rangle = -2k \langle X \rangle^2 + 2k (\langle X \rangle - \langle \delta X^2 \rangle)$$

On retrouve ici le résultat connu (65) selon lequel la vitesse "stochastique" diffère de la vitesse "déterministe" sauf lorsque la distribution est poissonnienne :

$$\langle \delta X^2 \rangle = \langle X \rangle$$

Dans ce cas on a

$$\langle X T_2 \rangle = -V_2$$

De la même manière nous pouvons calculer l'amplitude des fluctuations à l'état stationnaire en utilisant la relation suivante :

$$\sum_X \delta X^2 \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{d}{dt} \langle \delta X^2 \rangle$$

Voici le résultat pour chacun des termes T :

$$\begin{aligned} \langle \delta X^2 T_0 \rangle &= k A = V_0 \\ \langle \delta X^2 T_1 \rangle &= k \langle X \rangle - 2k \langle \delta X^2 \rangle \end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned} \langle \delta X^2 T_1 \rangle &= V_1 - 2V_1 \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{\langle X \rangle} \\ \langle \delta X^2 T'_1 \rangle &= k \langle X \rangle + 2k \langle \delta X^2 \rangle \\ &= V'_1 + 2V'_1 \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{\langle X \rangle} \end{aligned}$$

$$\langle \delta X^2 T_2 \rangle = 4k \left[ - \langle \delta X^3 \rangle + 2 \langle \delta X^2 \rangle (1 - \langle X \rangle) + \langle X \rangle^2 - \langle X \rangle \right]$$

qui peut se mettre sous la forme

$$\langle \delta X^2 T_2 \rangle = -4V_2 \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{\langle X \rangle} \left( 1 - \frac{1}{\langle X \rangle} \right) + 2V_2 \left( 1 - \frac{2\langle \delta X^3 \rangle}{\langle X \rangle^2} - \frac{2}{\langle X \rangle} \right)$$

Lorsque le nombre moyen de particules à l'état stationnaire est grand ( $\langle X \rangle \gg 1$ ), c'est-à-dire lorsque les fluctuations sont de faible amplitude, ce terme se réduit à

$$\langle \delta X^2 T_2 \rangle = -4V_2 \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{\langle X \rangle} + 2V_2$$

En sommant ces différents termes, et en se plaçant à l'état stationnaire, nous obtenons

$$\alpha = \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{\langle X \rangle} = \frac{\Sigma V_0 + \Sigma V_1 + \Sigma V'_1 + 2\Sigma V_2}{2(\Sigma V_1 - \Sigma V'_1 + 2\Sigma V_2)} \quad *$$

valable pour de petites fluctuations.

Quelques remarques générales peuvent être faites.

Lorsque n'interviennent que des processus linéaires (types 0 et 1),

---

\* Pour un processus 0' un facteur 2 apparaît devant  $V_0$ , pour un processus 2', le facteur 2 disparaît devant  $V_2$ , au numérateur dans les deux cas.

$\alpha$  devient :

$$\frac{\Sigma V_0 + \Sigma V_1}{2\Sigma V_1} = 1$$

puisque, à l'état stationnaire, on a nécessairement

$$\Sigma V_0 = \Sigma V_1$$

C'est le résultat déjà cité pour un système à nombre quelconque d'espèces intermédiaires (45).

D'autres combinaisons de processus conduisent à des valeurs particulières de  $\alpha$ .

Ainsi pour les types 0 et 2 seulement (ou 0' et 2')

$$\alpha = \frac{\Sigma V_0 + 2\Sigma V_2}{4\Sigma' V_2} = \frac{3}{4}$$

résultat obtenu par NICOLIS (74) pour le schéma suivant, à la suite d'un traitement spécifique



Pour les types 1' et 2, on a

$$\alpha = \frac{\Sigma V_1' + 2\Sigma V_2}{2(-\Sigma V_1' + 2\Sigma V_2)} = \frac{3}{2}$$

Avec des processus 0 et 2', on trouve

$$\alpha = \frac{1}{2}$$

On remarque que, d'une manière générale, les étapes autocatalytiques (type 1') augmentent l'amplitude des fluctuations

Dans tout le traitement présenté jusque-là, on a considéré que le nombre de particules de chaque espèce permettrait de décrire complètement l'état du système. On n'a pas tenu compte de la possibilité pour chaque particule d'une espèce donnée de se trouver dans plusieurs états "internes", ni de la possibi-

lité d'observer un état différent du système en des points différents de l'espace géométrique. On n'a donc traité que de fluctuations homogènes, non seulement macroscopiquement mais globalement : on a exclu des fluctuations locales différentes, même dans un système macroscopiquement homogène. Des études récentes (73-77) ont permis de montrer que, lorsqu'un traitement local des fluctuations est réalisé dans un "espace de phase" plus complet et lorsque le système évolue dans des conditions où l'hypothèse de "l'équilibre local" (1) s'applique, la distribution est poissonnienne et les petites fluctuations sont régressives. En effet, dans ce cas les chocs élastiques ou non réactifs sont prépondérants par rapport aux chocs réactionnels, les premiers restaurant en permanence l'équilibre local perturbé par les seconds. Un traitement intermédiaire dû à PRIGOGINE, NICOLIS et coll. permet d'éclaircir cet aspect (69,78). Ils considèrent un petit élément de volume  $\Delta V$  interagissant par diffusion avec le reste du système ( $V - \Delta V$ ). En considérant un système macroscopiquement homogène et en supposant statistiquement indépendants le petit volume  $\Delta t$  et son environnement, ils déduisent l'équation maîtresse suivante :

$$\frac{d}{dt} P(X, t) = R(X) + D \langle X \rangle \left( P(X - 1) - P(X) \right) + D \left( (X + 1) P(X + 1) - X P(X) \right)$$

où R est un terme de réaction, D un coefficient de diffusion.

L'équation décrivant l'évolution du second moment devient alors

$$\frac{d}{dt} \langle X^2 \rangle = \sum_X X^2 R(X) + 2D (\langle X \rangle - \langle \delta X^2 \rangle)$$

On voit que le terme de diffusion favorise une distribution de Poisson qui est obtenue lorsque ce terme devient prépondérant ( $D \rightarrow \infty$ ). Ils montrent que le terme D peut être relié à une paramètre caractérisant la taille de l'élément de volume  $\Delta V$  qui mesure la distance sur laquelle les fluctuations ont un caractère cohérent. Ainsi deux paramètres importants caractérisent les fluctuations : leur amplitude et leur cohérence spatiale.

Puisque dans ces conditions des fluctuations infinitésimales sont toujours régressives, une instabilité éventuelle de l'état stationnaire ne se manifestera que s'il apparaît des fluctuations macroscopiques ayant une extension spatiale suffisante, ce qui caractérise un processus de nucléation.

Il existe une situation où les résultats ci-dessus trouvent une application particulièrement intéressante ; il s'agit des systèmes possédant plusieurs états stationnaires stables (chap. IV, fig. IV).

L'intérêt porté à un tel système résulte de considérations à la fois théoriques et expérimentales (79-82,71). L'analyse des équations déterministes ne permet de faire aucune distinction de nature et de stabilité entre les deux états que peut prendre le système pour une valeur donnée de la contrainte. On peut cependant se demander si, lorsque la contrainte varie, la transition d'un état à l'autre ne peut se faire pour une valeur intermédiaire de la contrainte, par analogie avec une transition de phase du premier ordre (isothermes du diagramme d'état). Divers modèles théoriques ont été étudiés sous ce rapport (80, 81) et tout particulièrement le modèle d'EDELSTEIN (17) déjà cité au chapitre II, et l'analogie avec les transitions de phase a été faite dans le cas général (71).

Dans un petit élément de volume comportant un nombre relativement faible de particules, l'amplitude des fluctuations peut être suffisamment importante pour permettre le passage d'un état dans l'autre et réciproquement. La fonction de distribution des fluctuations homogènes doit donc être unique (linéarité de l'équation maîtresse) et présenter deux pics correspondant à chaque état stationnaire macroscopique, cependant que la moyenne de cette distribution ne peut prendre qu'une seule valeur à contrainte fixée. Lorsque la diffusion intervient, l'équation maîtresse devient non-linéaire, et deux distributions sont alors possibles.

L'étude analytique de ces propriétés est rendue difficile par le fait qu'on ne sait généralement pas résoudre l'équation maîtresse. Jusqu'à présent ces phénomènes n'ont pu être mis en évidence sur le modèle d'EDELSTEIN, système chimique bistable le plus simple que l'on puisse imaginer, semble-t-il, malgré les tentatives de TURNER (81) dont nous reparlerons. Une méthode de résolution de l'équation maîtresse suffisamment générale et efficace faisait défaut, c'est pourquoi, après avoir utilisé la méthode de simulation précédemment décrite dans l'étude des comportements déterministes, nous l'avons appliquée à l'étude des propriétés stochastiques. La suite de ce chapitre y est consacrée.

### 3 - ETUDE DES PROPRIETES STOCHASTIQUES PAR SIMULATION

#### A - Problèmes de simulation

L'étude analytique de l'équation maîtresse, soit par la fonction génératrice des moments, soit par une équation de FOKKER-PLANCK approchée (74), ne conduit pas toujours à un résultat. On peut alors tenter de résoudre numériquement l'équation maîtresse comme l'a fait TURNER (81,82). Il est facile, en effet, de calculer la fonction de distribution au temps  $t$ , connaissant sa valeur au temps  $t - \Delta t$  pour chacun des "états" possibles du système, c'est-à-dire pour chaque nombre de particules. En se donnant une valeur initiale de  $P(X)$  pour chaque valeur de  $X$ , on calculera de proche en proche la valeur stationnaire de  $P$  telle que

$$P(X,t) = P(X,t - \Delta t) \quad \forall X$$

En fait, TURNER se sert des moments pour décider que l'état stationnaire est atteint.

Cette méthode est en principe très simple ; cependant, appliquée à un schéma aussi simple que celui d'EDELSTEIN, elle nécessite, typiquement, le calcul de 45.000 équations simultanées. Ceci constitue un calcul considérable.

Une deuxième voie a été utilisée par PORTNOW (83) : il s'agit de dynamique moléculaire. La simulation microscopique est donc directe et aucune théorie stochastique n'est impliquée. Cependant, malgré sa simplicité formelle, cette méthode est difficilement applicable à des schémas un peu "complexes" comme celui d'EDELSTEIN.

Notre méthode de simulation constitue une troisième voie. Elle permet la résolution de l'équation maîtresse, donc reste dans le cadre de la théorie stochastique de la réaction chimique, ce qui la différencie de la dynamique moléculaire.

Il s'agit de simuler le processus markovien dont découle directement l'équation maîtresse. L'analyse du processus de simulation présenté dans le chapitre III permet de voir qu'il est possible de simuler rigoureusement les processus stochastiques tels que les définit la théorie.

En effet, nous considérons un système de composition  $(X,Y..)$  au

temps  $t$ , donc dans un des états accessibles des variables aléatoires  $X, Y$  etc., et nous autorisons la réalisation de processus de transformation associés à chaque étape du schéma réactionnel dont les probabilités sont celles exigées par la théorie stochastique (voir chapitre III). Cependant, dans le cas général, une différence demeure. La quantité  $q$  dont varie le nombre de particules lorsqu'une réaction se produit, est propre à chaque étape, alors que dans la théorie stochastique elle vaut 1 ou 2 suivant que l'étape transforme une particule ou deux. Dans bien des cas cette difficulté disparaît car il est possible de rendre égales toutes les quantités  $q$ , ou bien on peut évaluer l'effet de cette différence par un traitement tout à fait analogue à celui qui apparaît au paragraphe II de ce chapitre pour le calcul du terme  $\alpha$ , si bien que la valeur exacte de l'amplitude des fluctuations peut être déduite.

Enfin, en modifiant légèrement le processus de simulation utilisé pour l'étude des propriétés déterministes, il est possible de simuler rigoureusement les mêmes processus que ceux impliqués dans la théorie stochastique, à savoir :

$X$  devient  $X-n$ , avec une probabilité  $kX$  pour une étape



$X$  devient  $X-2n$ , avec une probabilité  $kX(X-n)$  pour une étape



et de même pour les autres processus possibles.

La valeur de  $n$  peut être arbitrairement choisie, ce qui permet de fixer le nombre effectif de particules d'une espèce dans le système

$$N_X = \frac{X}{n}$$

où  $X$  est la "concentration" de l'espèce  $X$ .

Nous appellerons  $N$  le nombre de particules par unité de concentration :

$$N = \frac{1}{n}$$

Nous pouvons ainsi étudier l'effet du nombre de particules sans changer le comportement cinétique moyen du système, ou plus précisément sans changer l'équation déterministe associée.

Pour mesurer la fonction de distribution et ses moments, nous simulons

l'évolution simultanée de plusieurs copies indépendantes du même système (typiquement 200). Un état initial étant donné, nous pouvons étudier aussi bien la dynamique du système que l'état stationnaire qu'il atteint. Enfin, en établissant une interaction diffusionnelle entre ces copies nous pouvons représenter les fluctuations locales et analyser leur effet.

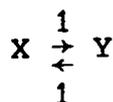
Ce qui suit permet de juger des possibilités de cette méthode de simulation. Nous analysons d'abord des problèmes simples connus, puis des problèmes plus complexes où la méthode permet d'atteindre un résultat impossible à obtenir par voie analytique.

### B - Fluctuations à l'équilibre

Nous nous intéressons ici aux fluctuations homogènes dans un système fermé, à l'équilibre thermodynamique. Paradoxalement, cette situation ne semble pas avoir été envisagée, du moins dans le cadre strict de la théorie stochastique. NICOLIS et al. (45) ont analysé le comportement fluctuationnel de systèmes ouverts à l'équilibre thermodynamique et conclu au caractère poissonnien des fluctuations. La simulation de systèmes fermés nous a conduit au résultat surprenant suivant : les fluctuations homogènes peuvent ne pas être poissonniennes dans un système fermé, à l'équilibre thermodynamique, même lorsque tous les processus sont linéaires.

Il est possible, en effet, de démontrer ce fait en calculant l'amplitude des fluctuations à partir de l'équation maîtresse.

Considérons le schéma simple suivant :



L'équation maîtresse correspondante s'écrit :

$$\frac{\partial P}{\partial t}(X, Y, t) = (X + 1) P(X + 1, Y - 1) + (Y + 1) P(X - 1, Y + 1) - (X + Y) P(X, Y)$$

Par la méthode déjà utilisée nous calculons l'équation du second moment.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \delta X^2 \rangle &= \langle X (\delta X - 1)^2 + Y (\delta X + 1)^2 - (X + Y) \delta X^2 \rangle \\ &= - 2 \langle \delta X^2 \rangle + 2 \langle \delta X \delta Y \rangle + \langle X \rangle + \langle Y \rangle \end{aligned}$$

Or dans un système fermé, les variables X et Y ne sont pas indépendantes

$$\delta Y = - \delta X$$

De plus ici, à l'équilibre nous avons :

$$\langle X \rangle = \langle Y \rangle$$

si bien que l'équation précédente devient

$$\frac{d}{dt} \langle \delta X^2 \rangle = - 4 \langle \delta X^2 \rangle + 2 \langle X \rangle$$

soit à l'équilibre

$$\langle \delta X^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle X \rangle = \alpha \langle X \rangle$$

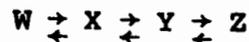
résultat également obtenu par simulation stochastique. Pour le schéma



le même traitement conduit à

$$\alpha = \frac{2}{3}$$

De même, pour le schéma



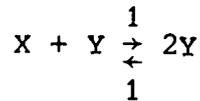
$$\alpha = \frac{3}{4}$$

Soit pour ces trois schémas

$$\alpha = \frac{n-1}{n}$$

où n est le nombre d'espèces mises en jeu. Dans la mesure où cette relation serait valable pour n quelconque, ce que nous n'avons pas démontré,  $\alpha$  tend vers 1 lorsque la longueur de la chaîne augmente, c'est-à-dire lorsque la corrélation introduite entre les variables aléatoires par la relation de conservation du nombre de particules se fait moins contraignante. Un traitement analogue peut être fait sur un schéma comportant des processus non linéaires. Ainsi  $\alpha$

vaut 0,5 pour le schéma suivant



Dans tous ces traitements il faut tenir compte de tous les coefficients de corrélation comme

$$\langle \delta X \delta Y \rangle \quad \text{ou} \quad \langle \delta X \delta Z \rangle$$

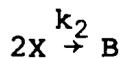
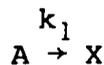
qui ne sont pas nuls à l'équilibre.

Ce résultat remet-il en cause le caractère poissonnien universel des fluctuations à l'équilibre ? Non dans la mesure où, considérant des fluctuations homogènes, le traitement par l'équation maîtresse de seuls processus de "naissance et mort" n'est pas physiquement réaliste, comme le montrent, à d'autres égards, des travaux récents (77). Un traitement local des fluctuations, en augmentant le nombre des processus mettant en jeu chaque espèce, particulièrement les processus linéaires, tendra à faire perdre l'effet des corrélations introduites par la fermeture du système. La diffusion sera utilisée dans ce but dans le paragraphe suivant.

### C - Fluctuations autour d'un état stationnaire stable

#### 1/ Fluctuations homogènes

Le schéma simple suivant a été étudié par simulation



On sait que pour ce schéma (paragraphe II), l'amplitude des fluctuations est donnée par

$$\langle \delta X^2 \rangle = \frac{3}{4} \langle X \rangle$$

La simulation réalisée pour les valeurs suivantes des paramètres

$$k_1 = k_2 = 1 \quad A = 2 \quad X_S = 1 \quad N = 100$$

avec les conditions initiales

Or dans un système fermé, les variables X et Y ne sont pas indépendantes

$$\delta Y = - \delta X$$

De plus ici, à l'équilibre nous avons :

$$\langle X \rangle = \langle Y \rangle$$

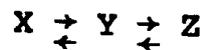
si bien que l'équation précédente devient

$$\frac{d}{dt} \langle \delta X^2 \rangle = - 4 \langle \delta X^2 \rangle + 2 \langle X \rangle$$

soit à l'équilibre

$$\langle \delta X^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle X \rangle = \alpha \langle X \rangle$$

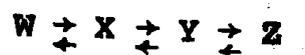
résultat également obtenu par simulation stochastique. Pour le schéma



le même traitement conduit à

$$\alpha = \frac{2}{3}$$

De même, pour le schéma



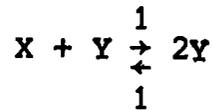
$$\alpha = \frac{3}{4}$$

Soit pour ces trois schémas

$$\alpha = \frac{n-1}{n}$$

où n est le nombre d'espèces mises en jeu. Dans la mesure où cette relation serait valable pour n quelconque, ce que nous n'avons pas démontré,  $\alpha$  tend vers 1 lorsque la longueur de la chaîne augmente, c'est-à-dire lorsque la corrélation introduite entre les variables aléatoires par la relation de conservation du nombre de particules se fait moins contraignante. Un traitement analogue peut être fait sur un schéma comportant des processus non linéaires. Ainsi  $\alpha$

vaut 0,5 pour le schéma suivant



Dans tous ces traitements il faut tenir compte de tous les coefficients de corrélation comme

$$\langle \delta X \delta Y \rangle \quad \text{ou} \quad \langle \delta X \delta Z \rangle$$

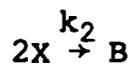
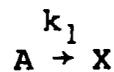
qui ne sont pas nuls à l'équilibre.

Ce résultat remet-il en cause le caractère poissonnien universel des fluctuations à l'équilibre ? Non dans la mesure où, considérant des fluctuations homogènes, le traitement par l'équation maîtresse de seuls processus de "naissance et mort" n'est pas physiquement réaliste, comme le montrent, à d'autres égards, des travaux récents (77). Un traitement local des fluctuations, en augmentant le nombre des processus mettant en jeu chaque espèce, particulièrement les processus linéaires, tendra à faire perdre l'effet des corrélations introduites par la fermeture du système. La diffusion sera utilisée dans ce but dans le paragraphe suivant.

### C - Fluctuations autour d'un état stationnaire stable

#### 1/ Fluctuations homogènes

Le schéma simple suivant a été étudié par simulation



On sait que pour ce schéma (paragraphe II), l'amplitude des fluctuations est donnée par

$$\langle \delta X^2 \rangle = \frac{3}{4} \langle X \rangle$$

La simulation réalisée pour les valeurs suivantes des paramètres

$$k_1 = k_2 = 1 \quad A = 2 \quad X_S = 1 \quad N = 100$$

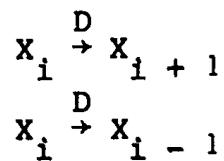
avec les conditions initiales

$$\langle X \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \delta X^2 \rangle = 0$$

conduit à une valeur de l'écart type de  $8,660.10^{-2}$  alors que la valeur théorique est  $8,665.10^{-2}$ . L'accord est remarquable.

## 2/ Fluctuations locales

Considérons un processus de diffusion dans un espace unidimensionnel. Soit  $X_i$  le nombre de particules de l'espèce X dans la "boîte" i. Deux processus élémentaires peuvent se produire dans cette boîte



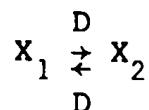
soit

$X_i$  devient  $X_i - n$  et  $X_{i+1}$  devient  $X_{i+1} + n$  avec une probabilité  $DX_i$

et  $X_i$  devient  $X_i - n$  et  $X_{i-1}$  devient  $X_{i-1} + n$  avec une probabilité  $DX_i$ .

Lorsqu'on simule par notre méthode un tel processus de diffusion à l'équilibre (diffusion pure), on trouve que la distribution n'est pas poissonnienne, l'amplitude des fluctuations étant inférieure à la moyenne ( $\alpha < 1$ ), ce qui semble en contradiction non seulement avec la théorie générale, mais aussi avec l'analyse faite précédemment (§B). Cette difficulté peut être levée par une analyse détaillée du processus de simulation.

Pour ce faire, considérons un processus de diffusion dans un système comptant seulement deux boîtes contenant respectivement  $X_1$  et  $X_2$  particules de l'espèce X. Dans la théorie stochastique, un tel processus est équivalent, en système homogène, au schéma



où les contraintes de vitesses ont la valeur du coefficient de diffusion. L'un ou l'autre des deux processus peut avoir lieu pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ , ou bien aucun, mais jamais les deux.

La situation est différente dans notre processus de simulation, puisque nous exécutons un tirage dans chaque boîte pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ . Plusieurs processus élémentaires peuvent donc avoir lieu pendant le même  $\Delta t$ , en

des endroits différents du système. Ceci nous semble constituer une description stochastique plus "réaliste" du système. La simultanéité de processus en des endroits différents du système n'est pas prise en compte dans la formulation habituelle de la théorie. Cette différence suffit à expliquer le résultat.

En effet, d'après notre modèle de simulation, pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ , l'un des trois processus globaux suivants peut avoir lieu :

$$(X_1, X_2) \Rightarrow (X_1 - 1, X_2 + 1) \text{ de probabilité } DX_1 (1 - DX_2)$$

$$(X_1, X_2) \Rightarrow (X_1 + 1, X_2 - 1) \text{ de probabilité } DX_2 (1 - DX_1)$$

$$(X_1, X_2) \Rightarrow (X_1, X_2) \quad \text{de probabilité } DX_1 DX_2 + (1 - DX_1)(1 - DX_2)$$

Chacun d'eux combine plusieurs processus élémentaires ou locaux.

L'équation maîtresse correspondante s'écrit :

$$\frac{dP}{dt}(X_1, X_2) = T_1 + T_2 + T_3$$

avec

$$T_1 = D(X_1 + 1) \left( 1 - D(X_2 - 1) \right) P(X_1 + 1, X_2 - 1)$$

$$T_2 = D(X_2 + 1) \left( 1 - D(X_1 - 1) \right) P(X_1 - 1, X_2 + 1)$$

$$T_3 = (2DX_1 DX_2 - DX_1 - DX_2) P(X_1, X_2)$$

En procédant comme au paragraphe II, nous obtenons les équations suivantes pour les deux premiers moments

$$\frac{d}{dt} \langle X_1 \rangle = D \langle X_2 \rangle - D \langle X_1 \rangle$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \delta X_1^2 \rangle = & - 2D \langle \delta X_1^2 \rangle + D(\langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle) - 2D^2 \langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle \\ & + (2D - 2D^2) \langle \delta X_1 \delta X_2 \rangle \end{aligned}$$

or

$$\delta X_2 = - \delta X_1$$

pour les raisons déjà vues.

A l'état stationnaire nous obtenons alors

$$\langle X_1 \rangle = \langle X_2 \rangle = \langle X \rangle$$

$$\langle \delta X^2 \rangle = \alpha \langle X \rangle$$

soit

$$\alpha = \frac{1 - D \langle X \rangle}{2 - D}$$

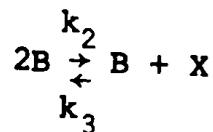
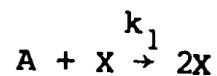
On ne retrouve donc le résultat du traitement homogène ( $\alpha = 0,5$ ) que lorsque la probabilité de chaque évènement ( $D \langle X \rangle$ ) est faible. Par simulation, nous trouvons que dans un système comportant un grand nombre de boites,  $\alpha$  suit assez bien la relation

$$\alpha_D = 1 - D \langle X \rangle$$

ce qui est conforme au résultat précédent aussi bien qu'au traitement réalisé en milieu homogène (§B).

Si on étend quantitativement ce résultat, on peut conclure que dans un système où un grand nombre de processus peuvent avoir lieu dans chaque boite (processus de réaction, processus de diffusion dans un espace bi ou tridimensionnel), la valeur de la probabilité  $D \langle X \rangle$  sera faible et  $\alpha$  tendra vers l'unité, ce qui est conforme au résultat général. Mais, il faut noter que ce résultat peut ne pas être atteint dans des cas particuliers.

Ces remarques étant faites, nous pouvons calculer la valeur du coefficient  $\alpha$  fonction du coefficient de diffusion pour le modèle simple suivant



Ce schéma a été analysé par NICOLIS (74). Lorsque les fluctuations sont homogènes, on trouve

$$\alpha = \frac{k_3 B}{k_3 B - A}$$

pour  $k_1 = k_2 = 1$ .

La figure 1 donne l'évolution de  $\alpha$  et du rapport  $\alpha/\alpha_D$  en fonction de  $D^*$  ( $A = B = 1 ; k_3 = 2$ ). Elle décrit donc le passage de fluctuations homogènes ( $D = 0$ ) aux fluctuations locales ( $D$  grand) avec établissement d'un régime fluctuationnel complètement contrôlé par la diffusion. Pour la raison déjà évoquée,  $\alpha$  devient inférieur à l'unité. Le caractère strictement poissonnien serait retrouvé dans un système de dimensionnalité plus élevée.

### D - Stabilisation d'un état stationnaire instable

La tendance poissonnienne du régime fluctuationnel lorsque le caractère local des fluctuations est pris en compte, doit avoir pour conséquence une stabilisation de l'état stationnaire. Lorsque l'état stationnaire considéré est instable en milieu homogène, cet effet doit modifier le comportement macroscopique du système. Pour le vérifier, nous avons considéré l'état stationnaire du schéma étudié au cours du chapitre IV lorsque celui-ci étant instable, le système évolue vers un cycle limite. Nous considérons un tel système initialement homogène et à l'état stationnaire dans un espace unidimensionnel. Lorsque chaque boîte est en interaction avec deux boîtes voisines, quelle que soit la valeur du coefficient de diffusion, l'instabilité se manifeste. En revanche, nous pouvons faire interagir chaque boîte avec plusieurs boîtes voisines, ce qui revient à augmenter la portée des interactions. Il existe alors, pour chaque valeur du coefficient de diffusion, un nombre minimum de "coordination" tel que l'état stationnaire est stabilisé. Ceci correspond à la limite dans laquelle l'interaction de chaque boîte avec son environnement peut être représenté par un "champ moyen", comme cela a été envisagé par NICOLIS et al. (78). l'équation cinétique pour l'espèce X dans la boîte i peut s'écrire

$$\frac{dx_i}{dt} = R(X_i, Y_i, \dots) + D \left( \sum_{j=1}^n (X_{i+j} + X_{i-j}) - 2nX_i \right)$$

où R est un terme de réaction et 2n le nombre de boîtes interagissant par diffusion avec la boîte i. On peut aussi l'écrire

$$\frac{dx_i}{dt} = R + 2nD (S - X_i)$$

---

\* La valeur de D qui apparaît en abscisse est à comparer aux valeurs des constantes de vitesse. Cette valeur n'est pas celle apparaissant dans le traitement analytique précédent, particulièrement l'expression de  $\alpha_D$ , puisque  $D < X > y$  est la probabilité ( $< 1$ ) d'un "mouvement" de particule,  $< X >$  étant le nombre de particules ( $>> 1$ ).

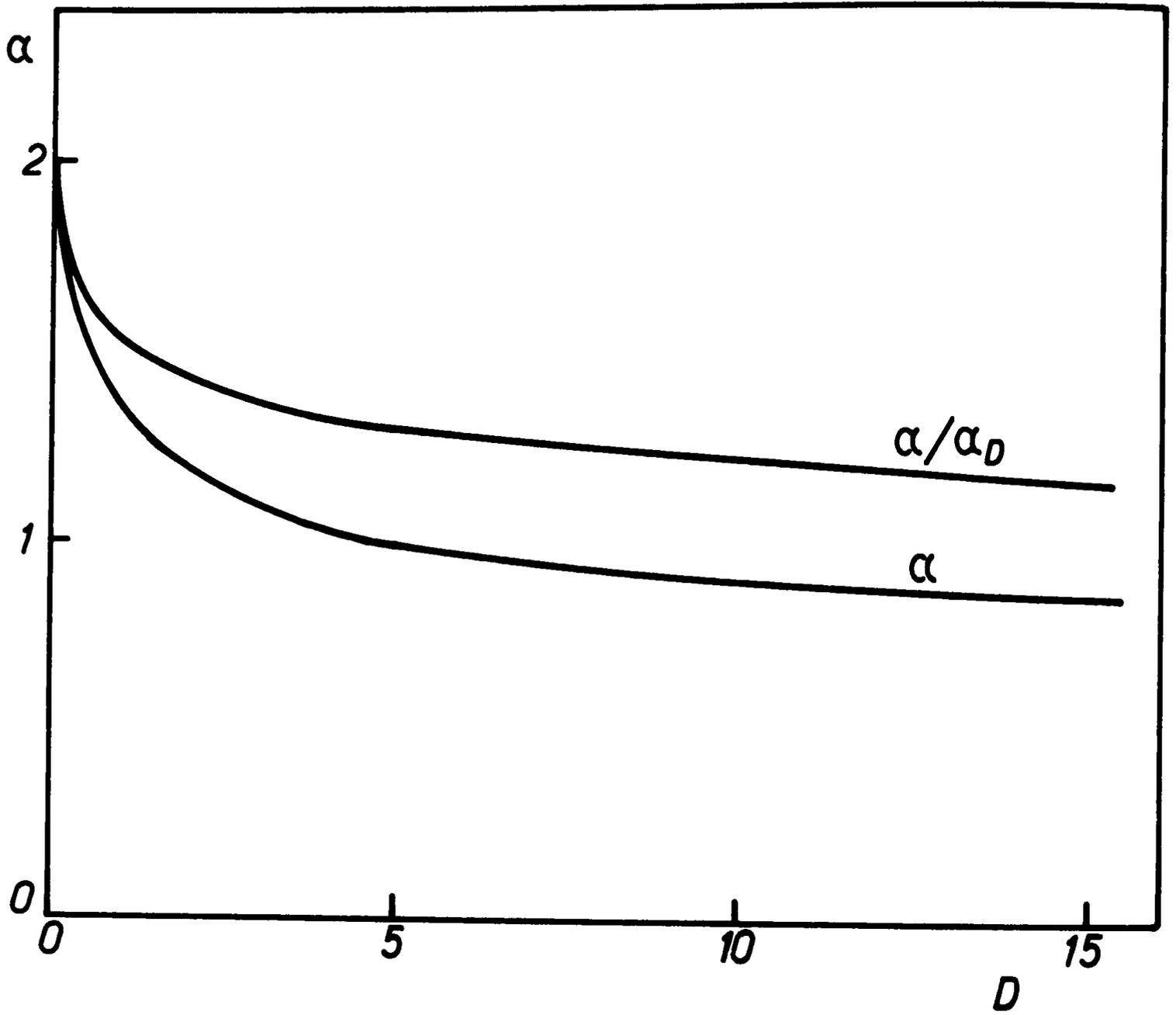


Fig. V-1 : Rapport  $\langle \delta X^2 \rangle / \langle X \rangle$  en fonction du coefficient de diffusion.

avec

$$S = \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^n (X_{i+j} + X_{i-j})$$

Lorsque n est grand et chaque boîte statistiquement indépendante, le terme S devient constant et vaut

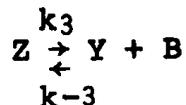
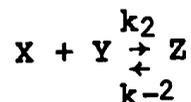
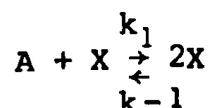
$$\langle X \rangle = X_S$$

Le terme de diffusion ainsi obtenu est bien stabilisant. La méthode de simulation permet donc de démontrer "*expérimentalement*" ce phénomène, et en principe, de déduire une information quantitative sur le rôle de la diffusion et la dimensionnalité des interactions.

### E - Bistabilité et Nucléation

Nous avons évoqué à plusieurs reprises la possibilité d'observer deux états stationnaires stables pour un même jeu de contraintes. Le modèle d'EDELSTEIN présenté dans le chapitre II a fait l'objet de plusieurs études. Nous lui avons appliqué la méthode de simulation stochastique.

Nous avons calculé les moments de la fonction de distribution en milieu homogène par la procédure déjà évoquée, pour diverses valeurs de la contrainte dans les conditions suivantes



$$k_i = 1 \quad ; \quad k_{-i} = 0,5 \quad ; \quad B = 0,1 \quad ; \quad Y + Z = 5 \quad ; \quad N = 20$$

Deux états stationnaires existent lorsque A est situé dans le domaine suivant (fig. 2)

$$2,36 < A < 2,63$$

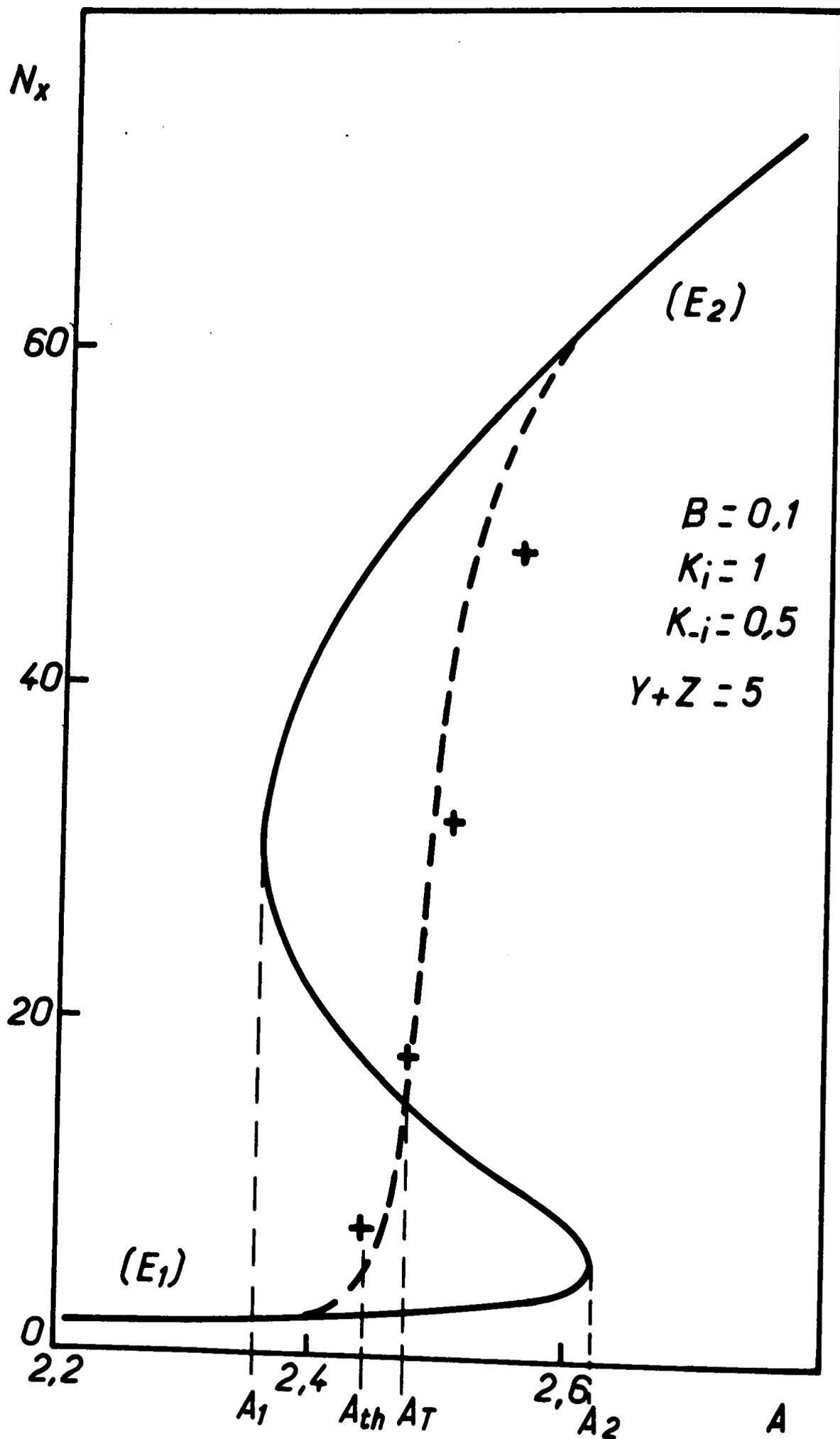


Fig. V-2 : Etats stationnaires en fonction de la contrainte (—) et moyenne stochastique (- -).

A titre d'exemple pour A égal à 2,5, les états stationnaires stables sont donnés par

$$X = 0,14 \quad ; \quad Y = 4,44 \quad ; \quad Z = 0,56$$

soit en nombre de particules

$$N_X = 3 \quad ; \quad N_Y = 89 \quad ; \quad N_Z = 11$$

et

$$X = 2,63 \quad ; \quad Y = 1,79 \quad ; \quad Z = 3,21$$

$$N_X = 53 \quad ; \quad N_Y = 36 \quad ; \quad N_Z = 64$$

Une distribution bimodale est observée. Sa moyenne apparaît en pointillé sur la figure 2, en fonction de la contrainte A. Elle a été obtenue au moyen de la version initiale du programme de simulation ce qui rend difficile son interprétation quantitative. Cependant, le calcul de quelques points (\*) obtenus récemment par résolution rigoureuse de l'équation maîtresse indique que ce résultat reste valable : le point de transition effectif n'est pas déplacé. Il se situe pour une valeur de la contrainte

$$A_T = 2,47$$

Cette valeur peut être comparée à celle obtenue par l'étude d'un pseudo-potentiel cinétique qui peut être construit à partir des équations cinétiques. On sait (1) qu'il n'existe pas de potentiel universel dans les systèmes hors d'équilibre, mais que dans certains cas un potentiel cinétique peut être calculé. Pour le modèle d'EDELSTEIN un tel potentiel n'existe pas (82). Cependant, on peut définir un pseudo-potentiel sur une ligne particulière de l'espace (X,Y), le choix de cette ligne étant guidé par des propriétés particulières des équations cinétiques (appendice, 1, 82). Le calcul du potentiel de chaque état stationnaire en fonction de A permet de déterminer la valeur de la contrainte pour laquelle les deux états stationnaires ont même potentiel. On supposera (79) que cette valeur définit le point de transition théorique. Pour les paramètres choisis on trouve

$$A_{th} = 2,445$$

Compte tenu de toutes les hypothèses impliquées, on peut considérer que l'accord est bon.

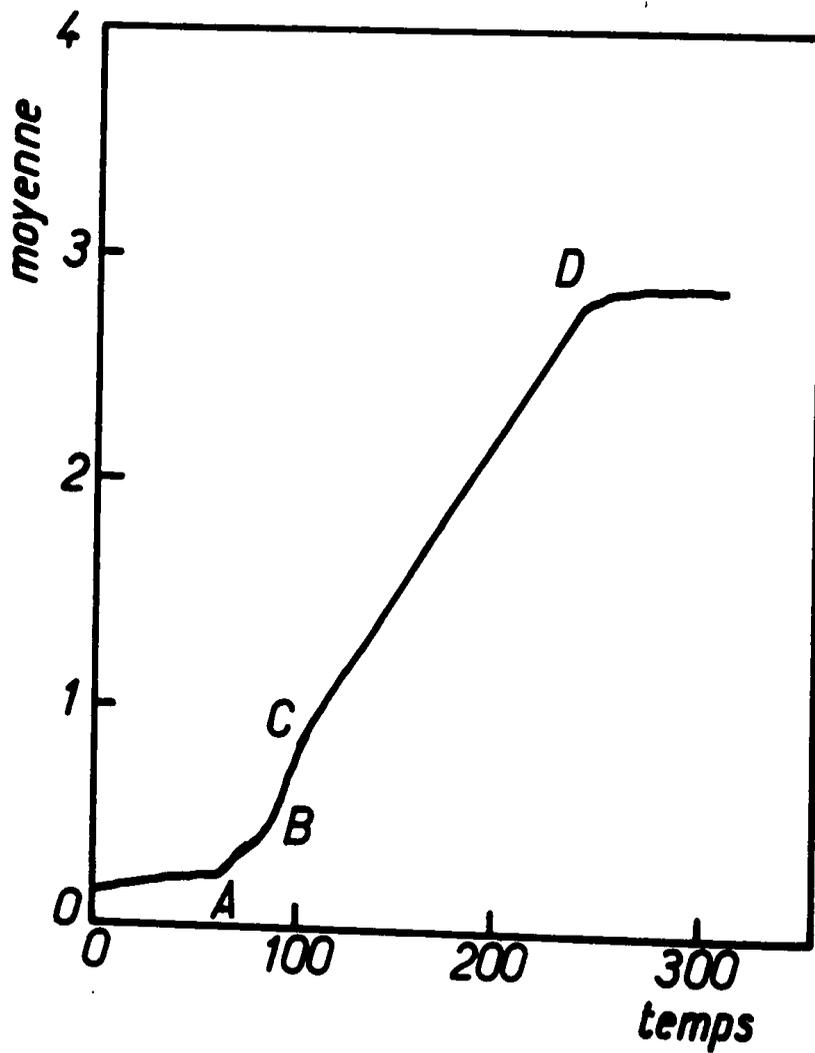
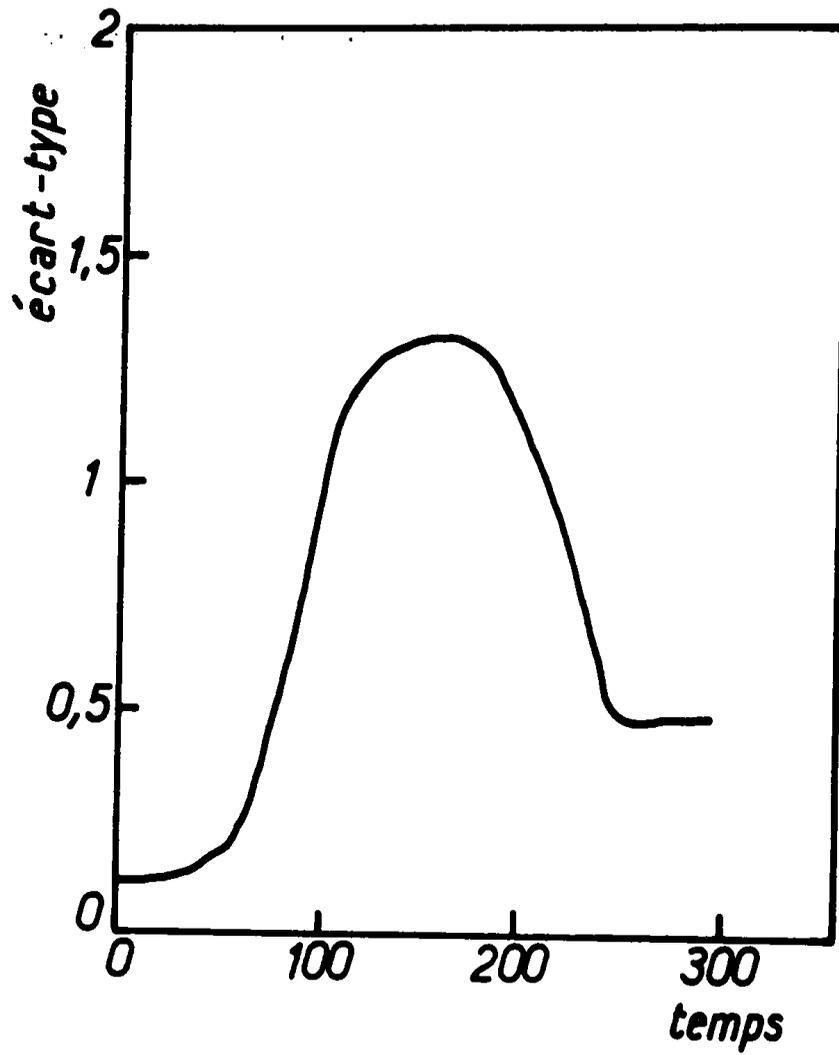


Fig. V-3 : Moyenne et écart-type au cours d'une transition par nucléation.

Qualitativement ces résultats diffèrent de ceux obtenus par TURNER (81,82), pour d'autres valeurs des paramètres. Il trouve que le point de transition, déterminé par calcul numérique de la fonction de distribution stationnaire, est presque complètement déplacé vers la borne supérieure du domaine de bistabilité, valeur très différente de celle donnée par le pseudo-potentiel cinétique. A la suite de calculs récents (82), il semble émettre un doute sur la valeur de ce résultat influencé, semble-t-il, par des problèmes de précision de calcul.

Dans un deuxième temps, nous avons simulé l'évolution du système dans un espace unidimensionnel où diffusent les espèces X, Y et Z.

Considérons le système initialement homogène dans l'état de basse concentration en X ( $E_1$ ), pour une valeur de la contrainte A supérieure à la valeur  $A_T$ . Si la valeur des coefficients de diffusion est faible, cet état est instable et le système transite immédiatement vers un état de concentration moyenne en X proche de la branche supérieure ( $E_2$ ). Il n'y a donc qu'un état stable et une seule fonction de distribution stationnaire. Lorsqu'on augmente la valeur des coefficients de diffusion, l'état initial a une durée de vie finie. Au bout d'un temps variable, et après quelques hésitations, il apparaît un ou plusieurs domaines de concentration en X plus élevée qui, au lieu de régresser, grossissent et entraînent, grâce à la diffusion, le reste du système vers l'état supérieur. La transition s'est donc faite par un processus de nucléation : apparition d'un germe de taille suffisante, portion d'état, de "phase"  $E_1$  dans la "phase"  $E_2$ . La figure 3 donne l'évolution de la moyenne et de l'écart-type pendant une telle transition, pour les valeurs suivantes des paramètres :

$$A = 2,56 \quad D_X = D_Y = D_Z = 1$$

Au point A (sur la moyenne), un germe apparaît : deux fronts de concentration progressent à vitesse constante. Au point B un deuxième germe apparaît (quatre fronts de concentration). Au point C, les deux germes atteignent à peu près simultanément les frontières du système (deux fronts de concentration). A partir de là, les deux fronts se rapprochent et disparaissent au point D où l'ensemble du système a transité. Pendant toute la transition l'écart-type est très élevé,  $\alpha$  atteignant des valeurs de l'ordre de 30, ce qui résulte de la forte inhomogénéité du système.

Lorsque la diffusion est très forte, l'état  $E_1$  devient stable, du moins

métastable. De plus, lorsque le système est initialement dans l'état  $E_2$ , il y reste. Il apparaît donc deux fonctions de distribution stationnaire, en même temps que réapparaît l'hystérèse liée à la bistabilité. Il faut noter cependant, que la stabilité de l'état métastable est liée à la probabilité d'apparition d'un germe de taille suffisante ou germe critique. Ce germe critique est d'autant plus gros, donc plus improbable, que la diffusion est plus forte. Augmenter les coefficients de diffusion augmente donc la durée de vie de l'état métastable sans jamais la rendre infinie.

Un résultat identique est obtenu pour  $A$  inférieur à  $A_T$ , les deux branches jouant des rôles inversés.

Ce phénomène de nucléation a fait l'objet d'un film. Il illustre bien les deux attributs des fluctuations déjà évoquées (78,80) : leur amplitude et leur portée ou longueur de cohérence.

Plusieurs calculs ont montré que les germes stables ont tendance à se former près des extrémités du système. Les conditions aux limites sont du type "*flux nul*" ce qui, à notre avis, suffit à expliquer ce fait puisqu'aux parois le système bénéficie d'une certaine "*liberté*". Cet effet de bord peut très bien expliquer l'importance de petites hétérogénéités dans la formation de structures spatiales comme celles observées dans la réaction de BELOUSOV-ZHABOTINSKII décrite dans le chapitre VI.

#### 4 - CONCLUSION

Les résultats présentés ci-dessus mettent en lumière les possibilités importantes de la méthode de simulation du type Monte-Carlo dans l'étude des propriétés stochastiques des systèmes chimiques. Elle permet d'obtenir des résultats quantitatifs, dans certains cas avec une grande précision, et généralement de manière assez rapide. L'étude possible des fluctuations locales est un avantage important. Elle ouvre les possibilités d'études quantitatives approfondies dans un domaine particulièrement intéressant qu'est celui de la formation de structures dissipatives par nucléation, phénomène qui intéresse non seulement l'évolution des systèmes chimiques, mais aussi celle de tous les systèmes complexes faisant intervenir un grand nombre de sous-unités en interaction.

## CHAPITRE VI

### ETUDE EXPERIMENTALE D'UN SYSTEME DISSIPATIF CHIMIQUE

## 1 - INTRODUCTION

Depuis longtemps déjà (85-88) des phénomènes physicochimiques périodiques, c'est-à-dire dont les réponses sont des fonctions périodiques du temps et/ou de l'espace, ont été décrits, parmi lesquels : les anneaux de LIESEGANG (89), les cristallisations rythmiques, la dissolution périodique des métaux, la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la luminescence du phosphore, les réactions enzymatiques en milieu colloïdal, l'adsorption périodique des gaz, les phénomènes oscillatoires se produisant aux électrodes, etc..

Toutes ces transformations, fort étudiées, ont lieu dans un *milieu hétérogène*, et il est peu probable qu'une seule interprétation puisse rendre compte de leur diversité (90).

En *milieu homogène*, ou supposé tel, les réactions chimiques dont l'évolution n'est pas monotone sont rares (30-33,91-94).

La réaction en solution aqueuse de l'iodate de potassium, de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique observée en 1917 par BRAY et CAULKINS, décrite en 1921 par BRAY (95), semble être la première réaction chimique temporellement périodique expérimentée, si on excepte avec BRAY, qui la qualifie d'hétérogène, la décomposition périodique de l'acide formique en présence d'acide sulfurique décrite par MORGAN en 1916 (96).

La réaction de BRIGGS et RAUSCHER (97), dérivée de celle de BRAY, met en oeuvre l'iodate de potassium, l'eau oxygénée, les acides malonique et perchlorique et le sulfate de manganèse.

La deuxième réaction chimique périodique est celle décrite par BELOUSOV (98) en 1959 ; elle se produit entre le bromate de potassium, le sulfate cérique, les acides citrique et sulfurique. Cette réaction, ainsi que ses variantes, fut largement expérimentée, en particulier par ZHABOTINSKII (91) dans les années 60. Elle est la seule à présenter une périodicité des concentrations à la fois dans le temps et dans l'espace.

Quelques réactions biochimiques sont périodiques, comme l'oxydation aérobie de NADH en présence de peroxydase de raifort, étudiée par YAMAZAKI et ses collaborateurs (99), ainsi que les réactions de la glycolyse (31,32).

Les expériences précédentes sont faites à contrainte température constante, ce qui n'exclut d'ailleurs pas la périodicité temporelle de la réponse température (100-103). Cependant, les faibles concentrations des réactifs entraînent que de très faibles variations de température, probablement insuffisantes pour justifier un couplage entre processus thermique et chimique, phénomène par ailleurs bien connu en génie chimique (143). Un tel couplage est également à l'origine des flammes froides qui se produisent lors de la combustion des hydrocarbures (47).

L'étude des schémas réactionnels dans le cadre conceptuel de la thermodynamique des processus irréversibles, telle qu'elle est présentée dans les chapitres II et IV, fournit une base théorique explicative de nombres de ces phénomènes. Cependant, expériences de laboratoire et "*expériences sur ordinateur*" doivent être confrontées pour établir un mécanisme réactionnel. Malgré d'intéressantes tentatives, comme celle de NOYES (123,138) à propos de la réaction de BELOUSOV-ZHABOTINSKII, des mécanismes réactionnels vraiment satisfaisants restent encore à trouver.

Pour situer notre propre contribution, décrivons sommairement les deux réactions chimiques périodiques les plus connues, en excluant les réactions biochimiques et les oscillations thermo-chimiques.

#### A - Réaction de BRAY (1921) (95)

L'étude du caractère oscillant de la décomposition de l'eau oxygénée par les ions  $\text{IO}_3^-$  en milieu acide, découverte par BRAY, n'a été reprise que récemment (104-108), exception faite pour les mémoires de RICE et REIFF (109) et de PEARD et CULLIS (110) publiés en 1927 et 1951.

Quel que soit l'auteur, l'expérimentation a toujours été réalisée dans un réacteur ouvert - autorisant le départ de l'oxygène qui se forme - mais non entretenu par une alimentation en réactifs. Au nombre des contraintes appliquées on relève la température, les concentrations initiales des corps mis en présence ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$ ), le plus souvent l'agitation du milieu, parfois, enfin, l'intensité du rayonnement lumineux éclairant le réacteur. Les réponses les plus fréquemment enregistrées sont la quantité totale d'oxygène dégagé, l'absorption de la lumière à 460 nm par l'iode, le potentiel électrochimique dû à l'activité des ions  $\text{I}^-$ , la vitesse de dégagement de l'oxygène. Exceptionnellement, la température et le pH de la solution (107) ont été déter-

minés, ainsi que la quantité d'oxygène dissous (108).

D'une expérience à l'autre les observations paraissent assez souvent contradictoires. Ainsi, par exemple, l'agitation joue, selon certains (106,109,110), un rôle prépondérant dans la formation des oscillations, alors que d'autres (106) jugent ce paramètre négligeable. De même, l'influence de la lumière est très controversée : nulle (104), déterminante (106), certaine (108) mais ayant des effets contraires suivant les conditions. La période des oscillations et le temps d'induction qui précède l'apparition de celles-ci restent des données expérimentales peu reproductibles. Aussi n'est-on pas surpris de voir, d'une publication à la suivante, considérer ces oscillations comme résultant d'un processus tantôt homogène (104), tantôt hétérogène (106,109,110). Cependant, il est clair aujourd'hui que la réponse à cette question essentielle passe par la mise en évidence d'un mécanisme réactionnel décrivant l'ensemble des phénomènes observés. Les tentatives les plus récentes (107,108,111) sont loin d'aboutir à un tel résultat.

## B - Réaction de BELOUSOV-ZHABOTINSKII (1959) (98)

La réaction chimique a lieu en solution sulfurique aqueuse entre le bromate de potassium, l'acide malonique (ou tout autre diacide ou dicétone énolisable) (112-114), en présence de cations métalliques tels que  $\text{Ce}^{3+}$  (98,112),  $\text{Mn}^{2+}$  (113,114),  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  (115,116) ou  $\text{Ru}(\text{diphen})_3^{2+}$  (116).

A quelques exceptions près (101,117-119) cette réaction a été étudiée dans un réacteur non entretenu mais ouvert, puisque du gaz carbonique se dégage dans le cas de l'emploi d'un diacide (114,120,121) (dans le cas de l'acétylacétone, un liquide huileux apparaît (102)). Les contraintes sont, outre les concentrations initiales des réactifs, la température (de 20 et 57°C (122)), le rayonnement et, éventuellement, l'agitation et le temps de renouvellement du réacteur (117-119).

Les réponses ordinairement étudiées sont les potentiels électrochimiques ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (114,123) et  $\text{Br}^-$  (123)), les densités optiques du  $\text{Ce}^{4+}$  à 317 nm (112-114) et du brome (101) à 500 nm, la température (101-103) et, exceptionnellement, la concentration de l'acide bromomalonique par polarographie (116). L'analyse des produits organiques de la réaction a révélé essentiellement la présence de  $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$  et de  $\text{Br}_2\text{CHCOOH}$  (124), indépendamment des produits gazeux qui s'échappent.

Une ébauche du diagramme des états dans l'espace bromate de potassium-acide malonique-sulfate de cérium a été établie par VAVILIN et ZHABOTINSKII (125) dans un réacteur non alimenté. Certains auteurs ont étudié l'évolution du système lorsqu'il est soumis à des contraintes périodiques telles que le rayonnement (126), le flux de matière entrant dans les réacteurs alimentés (127), ou à des perturbations périodiques avec KBr (128). L'existence d'états multistationnaires et la synchronisation entre deux réactions oscillantes entretenues ont également été étudiées (119) et des phénomènes de double oscillation (117-119) observés. Le caractère homogène de la réaction, bien qu'accepté par NOYES, est encore discuté par d'autres (114,120,121) ; en effet, le rôle de l'agitation, généralement passé sous silence, reste obscur puisque celle-ci peut arrêter ou favoriser les oscillations (129). Cette réaction est actuellement la seule à donner naissance à des structures spatiales ; elles peuvent se former dans de longs tubes (130,133), ou dans des couches minces n'excédant pas 2 mm d'épaisseur (134-136), leur observation dans ce dernier cas étant faite parallèlement ou perpendiculairement à la surface (137). Aucune structure spatiale observée n'est permanente. Il s'agit d'ondes chimiques dépendant ou non de la diffusion.

Les ondes du premier type, appelées *ondes déclenchées* (135,137,67), sont arrêtées par des barrières introduites dans le réacteur ; leur vitesse de propagation dépend de la composition du milieu ( $\sim 5 \text{ mm min.}^{-1}$  à 25°C (137)). Elles ont pour origine une hétérogénéité (poussière, bulle de  $\text{CO}_2$  (130,134-138), fluctuation locale) et sont liées à l'excitabilité du milieu. En couche mince, ces structures se présentent comme une succession d'ondes circulaires émanant d'un centre d'émission. Instables par rapport à une perturbation inhomogène (secousse du réacteur), elles se transforment en ondes spirales (134,135,137).

Les ondes du second type, encore appelées *ondes de phase* (137), ne sont pas arrêtées par des obstacles introduits dans le milieu, et sont produites par des gradients de concentration (130,131,133) ; leur vitesse de propagation est très variable et peut être sans rapport avec les vitesses de diffusion.

## 2 - CONSTRUCTION D'UN SYSTEME DISSIPATIF CHIMIQUE

Le premier objectif fut la mise au point d'un dispositif expérimental fiable, permettant de réunir les conditions théoriques d'obtention et d'étude des structures dissipatives (présence de flux de masse, contrôle des contrain-

tes, mesure continue des réponses), et capable d'assurer une excellente reproductibilité (100,139). Ainsi devenait possible l'étude de phénomènes variés apparaissant dans les systèmes chimiques : cycle limite et son domaine d'existence dans l'espace des contraintes (140), multistationnarité (100,141), transition de première et de deuxième espèce, double oscillation (141), excitabilité (142).

Le dispositif expérimental comprend (fig. 1) :

- le réacteur proprement dit, siège de la réaction chimique, muni d'orifices permettant l'injection des espèces contrôlées, d'un trop plein permettant de maintenir constant le volume réactionnel, d'un agitateur, de deux fenêtres planes parallèles en vue d'une détection spectroscopique, de deux électrodes (calomel-platine ou électrode spécifique à ions  $I^-$ ) pour la détection potentiométrique, et enfin d'un thermocouple,

- des flacons, thermostatés à  $10^{-2}$  °C près, à une température  $T_0$ , contenant les réactifs à des concentrations connues,

- des pompes péristaltiques assurant le contrôle des flux de réactifs.

L'équation caractéristique (143) d'évolution de ce réacteur, continu et agité, est fonction du temps  $t$  et des contraintes qui lui sont imposées : les flux de matière et leur température  $T_0$ , la pression  $P$  et la température  $T$  du fluide dans le réacteur. Les conditions de fonctionnement choisies sont telles qu'une instabilité éventuelle ne soit pas due à un effet thermique (143,47). L'équation caractéristique d'évolution montre que, dans ces conditions, une réaction chimique dont la vitesse est une fonction périodique du temps, engendre une variation périodique de la température.

La réaction de BRIGGS et RAUSCHER (97) a été étudiée à l'aide de cet appareillage (fig. 1).

*L'objet d'étude* est la transformation chimique, dans le réacteur, de l'iodate de potassium, de l'eau oxygénée, de l'acide malonique, de l'acide perchlorique et du sulfate de manganèse en solution aqueuse.

*Les contraintes* sont l'agitation, le rayonnement, la température, la pression, le temps de renouvellement  $\tau$  (rapport du volume du réacteur au débit volumique total) et les concentrations  $|A_i|_0$  après mélange et avant toute réac-

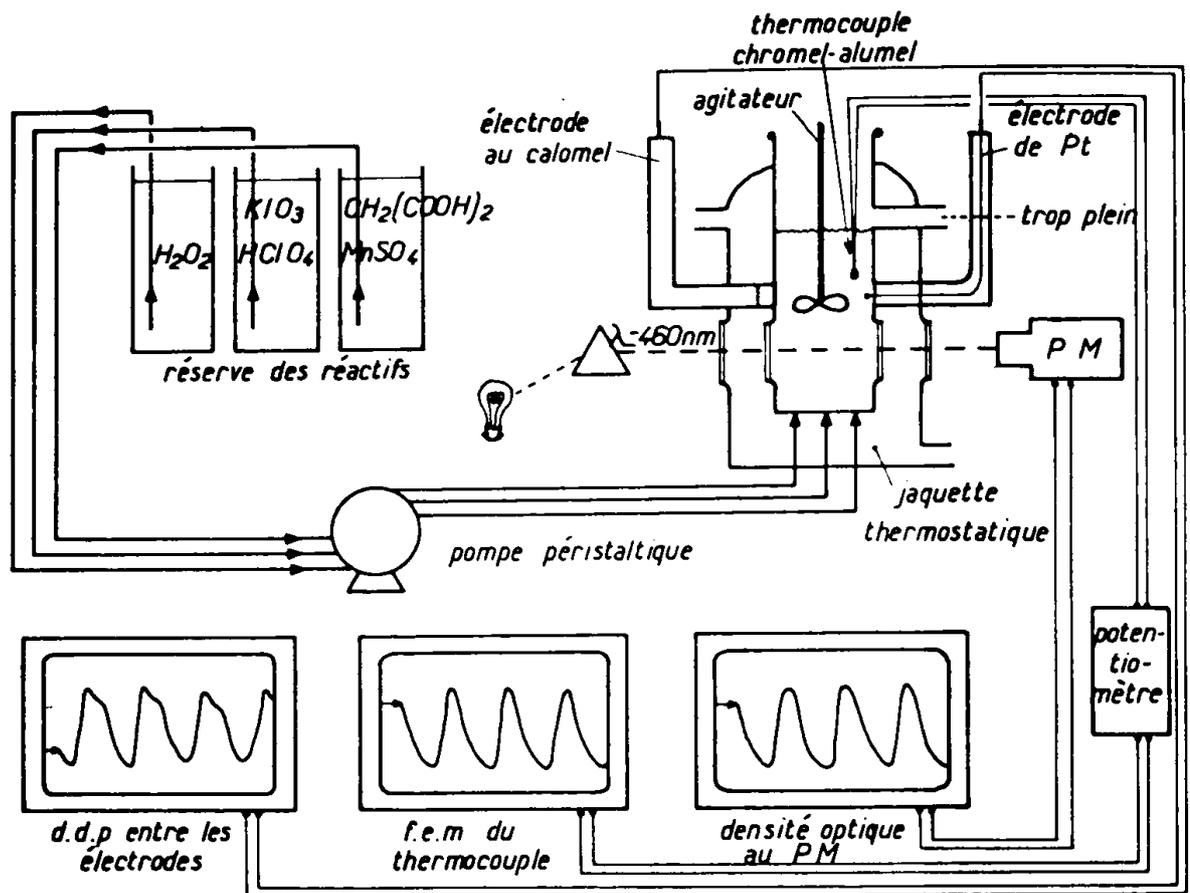


Fig. VI-1 : Dispositif expérimental.

tion dans le réacteur des espèces chimiques entrantes ; soit au total 10 contraintes.

*Les réponses* sont la température, le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration de l'iode, espèce chimique intermédiaire se formant au cours de la réaction chimique.

### 3 - LES ETATS DU SYSTEME

#### A - Nature des états

Un tel réacteur permet d'atteindre des états stationnaires.

On distingue qualitativement la classe des états oscillants entretenus de celle des états stationnaires non-oscillants.

Les états oscillants ont une fréquence remarquablement constante ; l'addition passagère dans le réacteur d'une espèce intermédiaire perturbe l'oscillation, mais celle-ci reprend sa forme initiale. C'est donc un cycle limite. L'oscillation peut durer indéfiniment, sous réserve d'alimenter le réacteur. On illustre ainsi un véritable temps thermodynamique, à côté du temps atomique et des temps astronomiques (144).

#### B - Diagramme des états

Suivant la valeur des contraintes on observe des états oscillants et des états non-oscillants. On peut donc tracer dans l'espace des contraintes l'hypersurface séparant ces deux classes d'états.

Le diagramme des états de la réaction de BRIGGS et RAUSCHER fut établi de la manière suivante : cinq contraintes (agitation, rayonnement, pression de 1 atm,  $[\text{HClO}_4]_0 = 0,056 \text{ M}$  et  $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,004 \text{ M}$ ) sont toujours restées constantes. Des cinq autres contraintes  $C_j$ , trois sont les coordonnées d'un trièdre rectangle, pendant que deux autres restent constantes.

La figure 2 représente, à titre d'exemple, une série de coupes dans le plan ( $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ ,  $[\text{KIO}_3]$ ) de ce diagramme des états ; les périodes des états oscillants indiquées en seconde varient dans de larges limites en fonction des contraintes. On conçoit qu'un grand nombre de ces coupes soit néces-

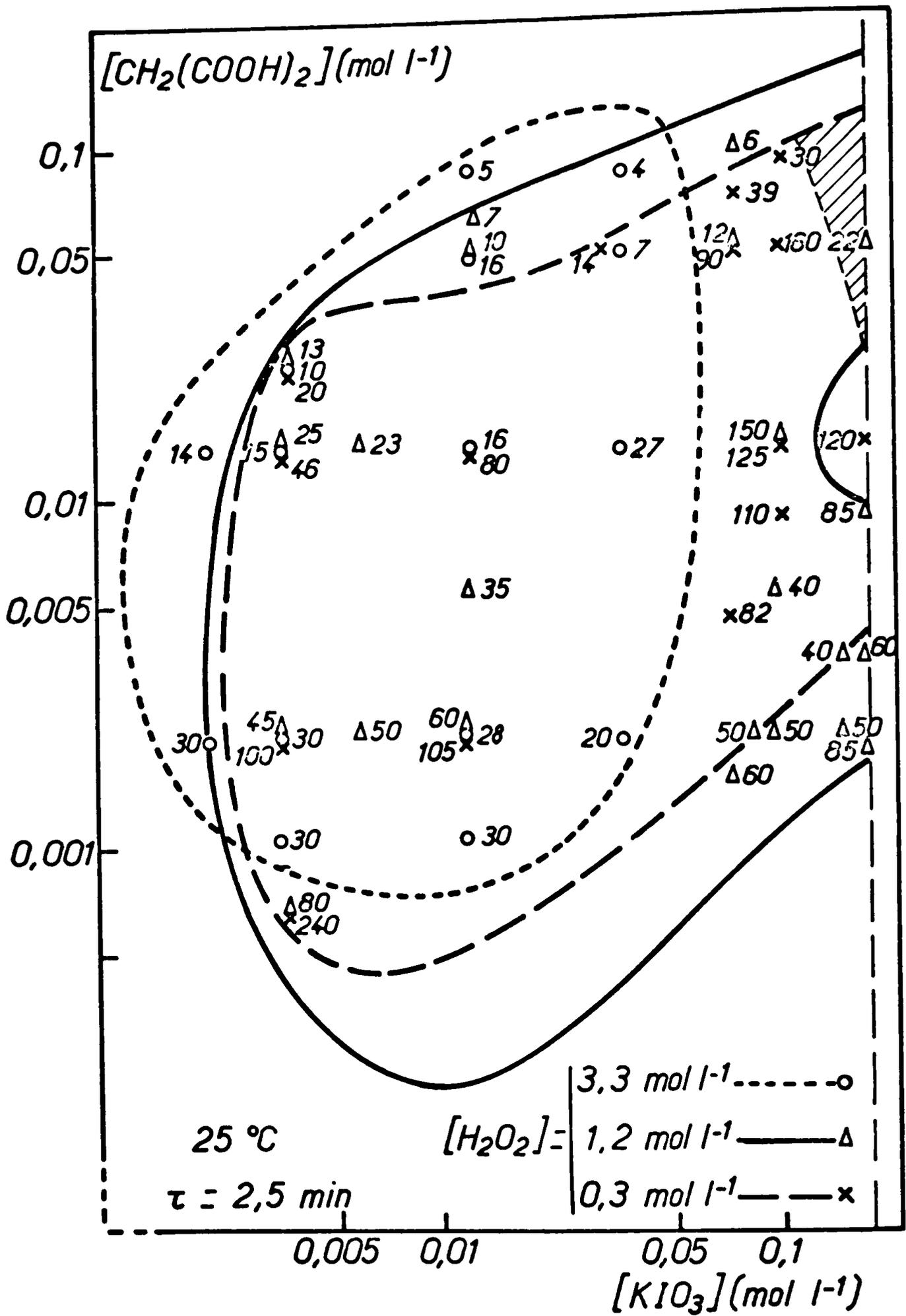


Fig. VI-2 : Trois coupes du diagramme d'état dans le plan  $(CH_2(COOH)_2 - KIO_3)$ . La fréquence est donnée en seconde pour chaque point.

saire pour établir ce diagramme des états ; elles sont données dans la référence (140).

### C - Transitions entre états

Les transitions, ou passage d'un état à l'autre, se classent en deux catégories : les transitions se faisant sans discontinuité des valeurs moyennes des réponses, appelées *transitions de deuxième espèce*, et les transitions entraînant une discontinuité des réponses ou *transitions de première espèce*.

Les transitions peuvent être obtenues, soit par variation des contraintes C, soit, à contraintes constantes, par une perturbation : addition rapide par l'observateur d'une espèce chimique intermédiaire. Dans ce dernier cas, l'apparition d'une transition est subordonnée à l'existence d'états stationnaires multiples.

#### 1/ Transitions de première espèce - Multistationnarité

Les transitions de première espèce, accompagnées d'une variation brutale de la concentration moyenne d'espèces intermédiaires telles  $I_2$ , peuvent être non-renversables - cas de la multistationnarité - ou renversables\*.

- L'état étant oscillant, l'observateur fait décroître la contrainte C en un temps supérieur au temps de relaxation du système. Pour une valeur critique  $C_s$  de la contrainte, le système cesse d'osciller et la concentration moyenne de l'iode varie brutalement. L'état devient non-oscillant. Invertissons alors le sens de la variation de la contrainte C ; le système reste dans cet état non-oscillant jusqu'à ce que la contrainte ait atteint une valeur critique  $C_o$  ( $C_o \neq C_s$ ), pour laquelle les oscillations reprennent spontanément, alors que la concentration moyenne de l'iode présente une discontinuité. On peut à nouveau faire décroître ou croître la contrainte C et le système reste oscillant tant que la contrainte n'atteint pas la valeur  $C_s$ .

---

\* Conformément aux idées de DUHEM on distingue le caractère "renversable" d'une réaction chimique  $(\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_i \nu_i A'_i)$  du caractère "réversible" de la transformation dans laquelle cette réaction est engagée. Très souvent les réactions chimiques se déroulent dans des conditions fort éloignées de la réversibilité thermodynamique.

La transition spontanée entre les états oscillants et non-oscillants ne se produit que pour deux valeurs caractéristiques,  $C_0$  et  $C_s$ , de la contrainte. En effet, pour toute valeur de la contrainte comprise entre  $C_0$  et  $C_s$ , le système est dans l'un des deux états stables, oscillant ou non-oscillant. Il s'agit donc d'un système bistable, le passage d'un état à l'autre, par variation de la contrainte, n'étant pas renversable mais présentant une hystérèse.

- Pour une valeur de la contrainte comprise entre  $C_0$  et  $C_s$  on peut faire transiter le système d'un état stationnaire à l'autre par une perturbation (ici l'iode) entraînant une brusque variation de la concentration en iode du système. Si, après la perturbation le système, momentanément écarté de son état stationnaire, revient à son état initial, la perturbation est dite régressive ; si pour une perturbation plus importante, le système bascule sur l'autre état stationnaire, la perturbation est dite non-régressive. Entre ces deux cas, déterminés pour diverses valeurs de la contrainte  $C$ , il existe une ligne de perturbation seuil matérialisant la frontière entre les perturbations régressives et les perturbations non-régressives. Ce type de transition n'est possible que dans certains domaines limités du diagramme d'état (fig. 2, zone hachurée).

Il est possible de faire des transitions forcées inverses, par extraction de l'iode de la solution, en injectant quelques centimètres cubes de benzène dans le réacteur ; le benzène remonte à la surface du mélange réactionnel et est ainsi rapidement éliminé par le trop plein du réacteur en entraînant l'iode, ce qui a pour effet de faire passer le système des états non-oscillants aux états oscillants.

## 2/ Transitions de deuxième espèce

Elles sont renversables pour une valeur donnée de contraintes. Elles se caractérisent par une décroissance progressive de l'amplitude du cycle en fonction de la contrainte.

On trouve de nombreux exemples de telles transitions en établissant le diagramme des états.

#### 4 - CONCLUSION

Une étude expérimentale ainsi réalisée en système ouvert en entretenu permet d'acquérir une connaissance approfondie des comportements du système dans des conditions variées. Les phénomènes observés présentent une grande variété, et une interprétation phénoménologique est toujours facilitée par la connaissance du diagramme d'état.

Une telle étude s'est développée dans notre groupe depuis quelques années. DE KEPPER et ROSSI ont étudié particulièrement le détail des transitions et les nombreux phénomènes associés (effets de seuil, excitabilité, double-oscillation (84)), et déterminé très complètement le diagramme d'état.

Une étude détaillée de la composition du système au cours de l'oscillation est actuellement réalisée par ROUX et al. (145), grâce au couplage du dispositif expérimental avec un ordinateur. Le caractère périodique du phénomène permet d'accumuler les mesures afin d'éliminer le "bruit" produit aussi bien par le système que les détecteurs.

L'ensemble de ce faisceau d'études devrait déboucher sur la détermination du mécanisme réactionnel, avec toutes les garanties expérimentales que procure le fait de pouvoir observer le système en régime stationnaire pendant de longues durées.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

Au terme de ce travail, on peut constater la diversité des problèmes que soulève une étude des systèmes dissipatifs chimiques. Cette diversité conduit cependant à une remarquable convergence des résultats, et plus encore à une grande cohérence des idées générales qui se dégagent, bien au-delà du simple objet d'étude que nous avons choisi. Ce fait a été développé par I. PRIGOGINE (73,146,147).

Il s'agit, dans son ensemble, d'une étude de l'évolution des systèmes chimiques dans les conditions déjà précisées : loin de l'équilibre thermodynamique. Deux perspectives fondamentales, étroitement liées, sont envisagées : l'évolution "*déterministe*" et l'évolution "*stochastique*".

L'évolution déterministe obéit à des lois cinétiques qui font intervenir des attributs d'un ensemble, d'une population de particules, sans que celles-ci apparaissent explicitement. L'état de l'objet d'étude est alors entièrement décrit par un petit nombre de variables.

Dans le chapitre II, nous avons étudié ces équations cinétiques. Nous avons établi les critères de stabilité de plusieurs classes de systèmes chimiques et démontré plusieurs théorèmes définissant les conditions d'apparition d'instabilités. En plus de son intérêt, dirons-nous, technique, cette analyse fait ressortir que seuls des systèmes manifestant une certaine complexité peuvent produire ces phénomènes : trois espèces intermédiaires au moins sont nécessaires, à condition, en se limitant aux étapes mono et bimoléculaires, de faire intervenir des étapes autocatalytiques directes ce qui, bien qu'habituel dans cette sphère, n'a pas d'équivalent simple dans un système réel. Ceci doit être rapproché des travaux de MAY (148) qui conclut que les "*grands systèmes*" ont toutes les chances d'être instables.

Grâce à la méthode de Monte-Carlo (chap. III), nous avons pu étudier la formation de structures dissipatives. On retiendra que dans les systèmes particulièrement instables, la structure stable finale apparaît après l'intervention transitoire de structures instables ou même métastables (chap. IV).

Dans le cas de structures oscillantes, on voit le système, incapable d'atteindre un état structure à longue portée et à durée de vie grande, suivre un régime turbulent. Cette turbulence n'est cependant pas un chaos, puisqu'une certaine cohérence existe à courte portée. L'apparition de points fixes n'est pas le phénomène le moins intéressant, surtout dans la mesure où ils constituent des frontières "*naturelles*" entre des régions fonctionnant selon des régimes différents.

L'étude des propriétés à priori déterministes, par une méthode de simulation comme celle que nous avons mise au point, permet d'apercevoir déjà l'importance de l'aspect stochastique. Loin des points d'instabilité, l'évolution obéit aux lois déterministes. A proximité de ceux-ci, la nature "*corpusculaire*" des éléments qui forment le système apparaît entraînant le caractère stochastique des processus. La taille de la "*population*" devient alors un paramètre important.

Nous avons étudié quelques caractéristiques des équations cinétiques stochastiques et donné l'expression générale de l'amplitude des fluctuations pour des systèmes simples (chap. V). Lorsque les fluctuations sont homogènes, l'étude de systèmes à l'équilibre montre que le régime fluctuationnel poissonien résulte plus de la perte des corrélations entre les diverses variables du système que de la fermeture du système ou de la linéarité des processus.

L'étude des fluctuations locales a permis de mettre en évidence directe, d'une part, le caractère stabilisant de la "*localisation*" grâce à la diffusion, d'autre part, la transition par nucléation entre deux états accessibles du système. Ainsi, un système instable peut-il devenir métastable lorsqu'il subit la pression moyenne de ses voisins, à condition que l'indépendance statistique entre voisins soit réalisée (hypothèse de champ moyen). L'instabilité potentielle ne se manifesterait que si le champ moyen peut être localement perturbé par la formation d'un germe suffisamment grand. Beaucoup de travail reste à faire dans cette voie largement ouverte, grâce à la simulation stochastique.

Les développements théoriques trouvent une application concrète dans l'étude de réactions chimiques particulières comme celle présentée dans le chapitre VI. Les conditions dans lesquelles étaient faites jusque-là les études expérimentales, ne permettaient pas de maintenir les contraintes pendant de longues durées, soit qu'on avait ignoré ce problème, cas le plus fréquent, soit qu'on ne l'avait pas complètement résolu. Cette condition théorique fondamenta-

le étant remplie, on retrouve nombre de phénomènes décrits par des modèles théoriques. En premier lieu les oscillations du type cycle limite parfaitement stables, puis les points de transition par variation de contrainte, ou à contrainte constante, par perturbation extérieure, transition associée à un phénomène d'hystérèse. Des perspectives importantes s'ouvrent vers l'étude expérimentale fine de ces systèmes, à partir du moment où des états ou régimes véritablement stationnaires sont accessibles.

Au-delà d'une application centrée sur le système chimique, les perspectives ouvertes par l'étude de systèmes dissipatifs sont particulièrement intéressantes, par la signification qu'on peut donner aux phénomènes rencontrés, ou mieux, aux processus mis en jeu. Précisément, l'accent est mis sur les processus plus que sur l'objet étudié. A des processus de même caractéristique on est donc tenté d'appliquer le même traitement quel que soit l'objet étudié, physique, biologique, sociologique ou économique.

Ainsi, l'étude de systèmes chimiques simples permet-elle d'illustrer l'émergence de l'ordre à partir du désordre, la structure de l'homogène, la polarité de l'isotropie, sans que soit violé le second principe de la thermodynamique. Il suffit pour cela que le système soit ouvert, fonctionne loin de l'équilibre et soit le siège de processus catalytiques particuliers, autant de caractéristiques que semblent manifester les systèmes vivants.

Plus important, peut-être, est la possibilité de voir se succéder dans l'évolution d'un système un comportement déterministe et un comportement stochastique. On serait tenté de dire rationnel et imaginaire. La phase stochastique est la plus intéressante parce qu'elle introduit un certain hasard dans l'évolution. Deux grands types de processus s'y affrontent. D'une part ceux qui, comme la diffusion, constituent des interactions symétriques et tendent à éliminer les corrélations entre variables, établissant ainsi un régime stable. C'est ce qui prévaut à l'état d'équilibre : chaque particule, chaque individu se comporte avec son voisin comme son voisin se comporte avec lui. D'autre part, il y a les processus dissymétriques, irréversibles, comme une réaction chimique directe, influences non compensées qui, au contraire, favorisent la coopération, augmentent les corrélations. Ils sont capables de provoquer l'instabilité du système, entraînant son évolution vers une structure nouvelle, transformant ainsi le système qui devient autre, généralement après un brisement de symétrie. PRIGOGINE (146) rapporte des exemples de tels processus : le phénomène de "voir", étudié en économie par F. PERROUX (149), qui établit la dissymétrie des

relations entre des individus ou des groupes, ou encore les phénomènes d'imitation ou de contre-imitation.

L'évolution, la création de formes nouvelles, apparaissent comme le résultat de transitions, lorsque dans le système devenu métastable, une innovation pourra, si elle atteint une extension suffisante dans l'espace où se manifestent les processus d'interactions, qu'il soit chimique ou économique, utiliser les processus de communication qui tendaient à la réduire et se répandre dans tout l'espace, devenant la nouvelle mode, la nouvelle habitude ou la nouvelle idéologie dominante.

Ainsi, notre science ne s'intéresse plus seulement à la rationalité découlant du déterministe, mais aussi à la magie de l'évolution créative qu'illustre la transition par nucléation. La science peut donc se pencher sur l'être lui-même au lieu de se cantonner dans la seule préoccupation de l'image ou l'idée qu'elle se fait de l'objet, comme le postule une philosophie nominaliste radicale.

C'est bien le sentiment de participer à une grande aventure qui rend si passionnante l'étude des systèmes dissipatifs.

**A P P E N D I C E S**

---

## APPENDICE DU CHAPITRE II

---

### Démonstration du théorème I

Soit le système d'équations différentielles

$$\dot{x}_i = A_i + \sum_j B_{ij} x_j + \sum_j \sum_{k>j} C_{ijk} x_j x_k \quad |1|$$

Les termes diagonaux de la matrice

$$\left( \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_j} \right)_S$$

sont, d'après |1|

$$\left( \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_j} \right)_S = B_{ii} + \sum_{j \neq i} C_{ijj} x_j^S + 2 C_{iii} x_i^S \quad |2|$$

Les valeurs stationnaires  $x_i^S$  qui apparaissent dans |2| vérifient les relations de stationnarité, issues de |1|

$$(\dot{x}_i)_S = 0 \quad , \quad i = 1 \text{ à } n$$

Cette équation peut être réécrite en y faisant apparaître le membre de droite de l'équation |2| :

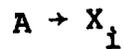
$$0 = x_i^S (B_{ii} + \sum_{j \neq i} C_{ijj} x_j^S + 2 C_{iii} x_i^S) - C_{iii} x_i^{S^2} + A_i + \sum_{j \neq i} B_{ij} x_j^S + \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}} C_{ijk} x_j^S x_k^S$$

d'où l'on déduit

$$x_i^S \left( \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} \right)_S = - \left[ A_i + \sum_{j \neq i} B_{ij} x_j^S + \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}} C_{ijk} x_j^S x_k^S - C_{iii} x_i^{S^2} \right]$$

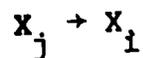
On peut vérifier que tous les termes apparaissant dans le crochet sont positifs, ce qui établit le théorème I.

Les termes  $\mathcal{A}_i$  sont positifs puisque résultant d'étapes du type



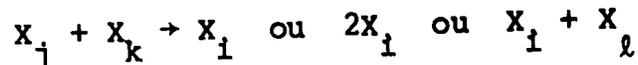
qui augmente nécessairement  $X_i$ .

Il en est de même des termes  $\mathcal{B}_{ij}$ ,  $j \neq i$  qui résultent d'étapes comme

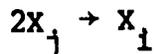


ou  $A + X_j \rightarrow X_i$  etc..

Les termes  $\mathcal{C}_{ijk}$ ,  $j \neq i$ ,  $k \neq i$  proviennent d'étapes du type



ou encore



qui toutes forment  $X_i$  et ne le consomment pas.

Au contraire, les étapes comme



consomment toujours  $X_i$ , ce qui entraîne que les termes  $\mathcal{C}_{iii}$  sont toujours négatifs.

Ainsi, quel que soit le nombre d'espèces intermédiaires, on a

$$\left( \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i} \right)_S \leq 0$$

Ceci n'est pas toujours vérifié si des étapes trimoléculaires comme



sont présentes. Elles constituent le seul moyen d'obtenir une instabilité du type noeud, ou foyer instable, dans un système comportant deux espèces intermédiaires seulement.

## Méthode du "plan complexe" appliquée à un système à trois E.I.

Pour illustrer la méthode nous détaillons le cas d'un système à trois espèces intermédiaires. Les systèmes à quatre et cinq espèces intermédiaires sont étudiés de la même manière.

L'équation caractéristique est :

$$F(x) = x^3 - T x^2 + \delta x - \Delta$$

Sur l'axe imaginaire, cette fonction de variable complexe s'écrit

$$F(iy) = -i y^3 + T y^2 + \delta i y - \Delta = A(y) + i B(y)$$

avec 
$$A(y) = T y^2 - \Delta ; B(y) = -y^3 + \delta y$$

Nous cherchons la variation de l'argument  $\theta$  défini par

$$\operatorname{tg}(\theta) = \frac{B(y)}{A(y)}$$

lorsque  $y$  varie de  $+\infty$  à  $-\infty$ .

On peut distinguer quatre formes pour la fonction  $A(y)$  suivant le signe des paramètres

$$a_1 : \Delta > 0 \quad T > 0$$

$$a_2 : \Delta < 0 \quad T < 0$$

$$a_3 : \Delta > 0 \quad T < 0$$

$$a_4 : \Delta < 0 \quad T > 0$$

La fonction  $B(y)$  peut prendre deux formes

$$b_1 : \delta < 0$$

$$b_2 : \delta > 0$$

Considérons une des combinaisons possibles obtenues en prenant une forme possible de chaque fonction :  $a_2$  et  $b_2$ .

La fonction  $A$  admet deux racines non nulles

$$R_A = \pm \left(\frac{\Delta}{T}\right)^{1/2}$$

et de même la fonction B

$$R_B = \pm (\delta)^{1/2}$$

qui admet en plus une racine nulle.

Supposons d'abord  $R_B$  supérieur à  $R_A$ . La succession des racines se fait donc dans l'ordre croissant suivant (voir schéma).

$$-\infty, B, A, B, A, B, +\infty$$

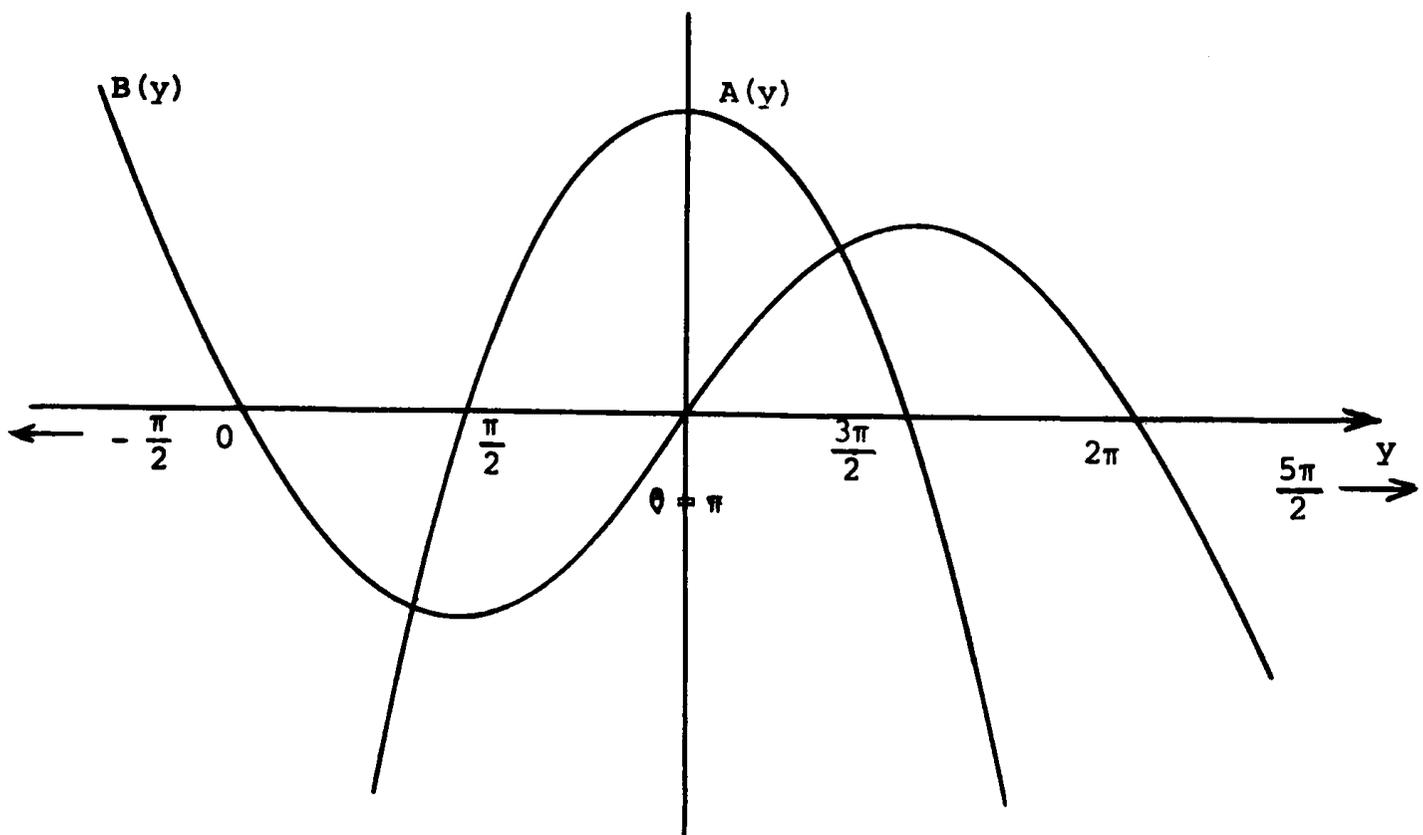
Lorsque B s'annule, la tangente de l'argument est nulle ; l'argument vaut donc un multiple de  $\pi$ . Soit  $\pi$  sa valeur. En allant vers les valeurs croissantes de  $y$  on rencontre une racine de A, B étant positif. On a donc

$$\operatorname{tg} \theta = \infty \quad \text{et} \quad \theta = \frac{3\pi}{2}$$

En continuant, on rencontre la racine positive de B, A étant négatif.

$$\operatorname{tg} \theta = 0 \quad \text{et} \quad \theta = 2\pi$$

A l'infini, la tangente redevient infinie sans aucun changement de signe. L'argument tend donc vers  $\frac{5\pi}{2}$  lorsque  $y$  tend vers l'infini.



De même, en allant vers les valeurs négatives de  $y$ , on rencontre d'abord une racine de A

$$\text{ty } \theta = \infty \quad \theta = \frac{\pi}{2}$$

puis celle de B

$$\text{ty } \theta = 0 \quad \theta = 0$$

A moins l'infini, la tangente tend vers l'infini

$$\text{ty } \theta \rightarrow +\infty \quad \theta \rightarrow -\frac{\pi}{2}$$

Au total, lorsque  $y$  est passé de  $+\infty$  à  $-\infty$ , l'argument a varié de

$$\Delta\theta = -\frac{\pi}{2} - \frac{5\pi}{2} = -3\pi$$

La variation totale le long du contour (C) défini dans le chapitre II est donc

$$\Omega = 3\pi - 3\pi = 0$$

Il n'existe donc aucune racine à partie réelle positive : l'état stationnaire est stable. La condition de stabilité est donc

$$\Delta < 0 \quad T < 0 \quad \delta > 0 \quad \delta > \frac{\Delta}{T} \quad \text{ou} \quad T\delta - \Delta < 0$$

Lorsque les racines se succèdent dans l'ordre ( $T\delta - \Delta > 0$ )

$$-\infty, A, B, B, B, A, +\infty$$

Une analyse similaire montre que l'argument prend les valeurs correspondantes suivantes :

$$\frac{3\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \pi, \pi, \pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$$

On a donc

$$\Delta\theta = \frac{3\pi}{2} - \frac{\pi}{2} = \pi$$

$$\Omega = 4\pi$$

$$N = 2$$

Il existe deux racines à partie réelle positive. Notons que le choix de la valeur de l'argument prise comme référence est arbitraire. Ici nous avons pris la valeur  $\pi$  pour  $y$  nul, racine centrale de B ; nous aurions pu prendre 0 ou  $2\pi$ . L'analyse des autres combinaisons se fait de la même manière.

### Démonstration du théorème IV

Soit un système à deux espèces intermédiaires ;  $D_X$  et  $D_Y$  les coefficients de diffusion. La matrice des modes normaux prend la forme

$$\begin{vmatrix} a - k D_X & b \\ c & d - k D_Y \end{vmatrix} \quad k = 1/\lambda^2$$

Les termes caractéristiques de la stabilité s'écrivent donc

$$\begin{aligned} T &= T_0 - k (D_X + D_Y) \\ \Delta &= \Delta_0 - k (a D_X + D_Y) + k^2 D_X D_Y \end{aligned}$$

d'où

$$T^2 - 4\Delta = T_0^2 - 4\Delta_0 + 2(a - d)(D_X - D_Y)k + (D_X - D_Y)^2 k^2$$

avec

$$\begin{aligned} T_0 &= a + d \\ \Delta_0 &= ad - bc \end{aligned}$$

Considérons un état stationnaire homogènement stable ; on a donc (voir tableau I, chap. II)

$$T_0 < 0 \quad ; \quad \Delta_0 > 0$$

En vertu du théorème I,  $a$  et  $d$  sont toujours négatifs. On voit donc que les termes d'inhomogénéité ne peuvent jamais mettre en péril la stabilité. Le système sera stable par rapport à toute perturbation inhomogène.

### Démonstration du théorème V

Le système a trois espèces intermédiaires. La matrice des modes normaux s'écrit

$$\begin{vmatrix} a - k D_X & b & c \\ d & e - k D_Y & f \\ g & h & i - k D_Z \end{vmatrix} \quad k = 1/\lambda^2$$

On en déduit :

$$T = T_0 - k |D_X + D_Y + D_Z|$$

$$\delta = \delta_0 - k |e(D_X + D_Z) + a(D_Y + D_Z) + i(D_X + D_Y)| + k^2 |D_X D_Y + D_Y D_Z + D_Z D_X|$$

$$\Delta = \Delta_0 - k |\delta_X D_X + \delta_Y D_Y + \delta_Z D_Z| + k^2 |i D_X D_Y + e D_X D_Z + a D_Y D_Z| - k^3 |D_X D_Y D_Z|$$

$$\Gamma = \Gamma_0 - k |(D_X + D_Y)(\delta_Z + i T_0) + (D_X + D_Z)(\delta_Y + e T_0) + (D_Y + D_Z)(\delta_X + a T_0)| + k^2 |a(D_Z + D_Y)(2D_X + D_Y + D_Z) + e(D_X + D_Z)(D_X + 2D_Y + D_Z) + i(D_X + D_Y)(D_X + D_Y + 2D_Z)| - k^3 |(D_X + D_Y + D_Z)(D_X D_Y + D_X D_Z + D_Y D_Z) - D_X D_Y D_Z|$$

avec

$$\delta_X = e i - h f$$

$$\delta_Y = a i - c g$$

$$\delta_Z = a e - b d$$

$$\delta_0 = \delta_X + \delta_Y + \delta_Z$$

$$a < 0 ; e < 0 ; i < 0$$

Considérons un état stationnaire homogènement stable :

$$T_0 < 0 ; \delta_0 > 0 ; \Delta_0 < 0 ; \Gamma_0 < 0$$

On voit que seul le terme en  $k$  peut changer le signe de  $\Delta$  et  $\Gamma$  qui, d'après l'étude générale, suffisent à déterminer la stabilité. Il faut pour cela que l'un au moins des mineurs principaux de rang deux,  $\delta_X$ ,  $\delta_Y$  ou  $\delta_Z$  soit négatif. Soit, par exemple,  $\delta_X$ . Une valeur élevée de  $D_X$  favorisera le changement de signe de  $\Delta$  (une valeur élevée de  $D_Y$  favorisera le changement de signe de  $\Gamma$ ).

La condition établie est nécessaire mais non suffisante. On peut vérifier que le schéma étudié dans le chapitre IV remplit la condition :  $\delta_Y$  est négatif.

## APPENDICE DU CHAPITRE V

---

### Pseudo-potentiel cinétique du schéma d'Edelstein

La recherche d'un potentiel cinétique peut être guidée par le critère général d'évolution évoqué dans le chapitre I (1) qui prend la forme suivante :

$$\frac{d_X \sigma}{dt} = \sum_i J_i \frac{dx_i}{dt} \leq 0$$

où  $J_i$  et  $X_i$  sont respectivement les flux et les forces généralisées. Dans le cas simple où flux et forces ne dépendent que d'une seule variable indépendante,  $x$ , un potentiel cinétique  $\phi$  est défini par la relation suivante :

$$d\phi = \sum_i J_i \frac{dx_i}{dx} dx$$

Lorsque deux états,  $x_1$  et  $x_2$ , sont accessibles comme dans le modèle d'EDELSTEIN, on suppose que la transition est située à l'état de contrainte défini par

$$\phi(x_1) = \phi(x_2)$$

Pour l'appliquer au schéma d'EDELSTEIN, on considèrera les flux

$$v_1 = k_1 AX - k_{-1} X^2 \quad v_2 = k_2 XY - k_{-2} Z \quad v_3 = k_3 Z - k_{-3} BY$$

et les forces

$$\mathcal{A}_1 = \text{Log} \frac{k_1 A}{k_{-1} X} \quad \mathcal{A}_2 = \text{Log} \frac{k_2 XY}{k_{-2} Z} \quad \mathcal{A}_3 = \text{Log} \frac{k_3 Z}{k_{-3} BY}$$

les premiers étant les vitesses de chaque étape, les seconds, à un facteur près, les affinités.

Ceci permet de calculer  $d_X \sigma$  qui prend la forme suivante :

$$d_X \sigma = - \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} dX - \frac{C}{YZ} \frac{dY}{dt} dY$$

avec

$$C = Y + Z$$

relation de conservation imposée par le schéma réactionnel.

Nous avons ici deux variables indépendantes, X et Y. Il est facile de vérifier que la forme  $d_X \sigma$  n'est pas une différentielle total, ce qui supposerait que la relation suivante soit vérifiée, ce qui n'est pas.

$$\frac{\partial}{\partial Y} \left( \frac{\dot{X}}{X} \right) = \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{C\dot{Y}}{ZY} \right)$$

Il n'existe donc pas, pour ce modèle, de potentiel cinétique. Une hypothèse simplificatrice (1,82) permet cependant de définir un pseudo-potentiel : on supposera que la variable Y est toujours à la valeur stationnaire pour chaque valeur de X. En écrivant

$$\dot{Y} = 0$$

on obtient

$$Y(X) = \frac{(k_{-2} + k_3)C}{k_{-2} + k_3 + k_{-3} B + k_2 X}$$

Cette relation permet de ne conserver qu'une seule variable indépendante, X, et de déduire le pseudo-potentiel cinétique défini par

$$\frac{d\phi}{dX} = -k_1 A + K_{-1} X + Y(X) (k_2 k_3 X - k_{-2} k_{-3} B) / |X(k_{-2} + k_3)|$$

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE, *Structure, Stabilité et Fluctuations*, Masson, Paris (1971).
- (2) G. NICOLIS, *Advances in Chemical Physics* XIX.
- (3) J. HIGGINS, *The theory of oscillating reactions*, *Ind. and Eng. Chem.* 59, 5 (1967).
- (4) U. FRANCK, *Réf.* 31, p. 7-30.
- (5) U. FRANCK, *Proceedings of the Symposium on Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena*, London (1974).
- (6) A.J. LOTKA, *J. Phys. Chem.* 14, 271 (1910).
- (7) A.J. LOTKA, *J. Amer. Chem. Soc.* 42, 1595 (1920).
- (8) N. MINORSKY, *Non-linear Oscillations*, Van-Nostrand (1962).
- (9) A.M. TÜRİNG, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, ser.B*, 237, 37 (1952).
- (10) I. PRIGOGINE, G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.* 46, 9, 3542 (1967).
- (11) I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.* 48, 4 (1968).
- (12) R. LEFEVER, *Bull. Acad. Roy. Belg.* 54, 712 (1968).
- (13) R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.* 49, 11 (1968).
- (14) R. LEFEVER, G. NICOLIS, I. PRIGOGINE, *J. Chem. Phys.* 47, 3, 1045 (1967).
- (15) I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, A. GOLBETER, M. HERSCHOKOWITZ, *Nature* 223, 913 (1969).
- (16) M. HERSCHKOWITZ, G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.* 56, 5, 1890 (1972).
- (17) B.B. EDELSTEIN, *J. Theor. Biol.* 29, 57-62 (1970).
- (18) R. FIELD, E. KÖRÖS, R. NOYES, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8649-64 (1972).
- (19) R. FIELD, R. NOYES, *J. Chem. Phys.* 60, 1877-84 (1974).
- (20) R. NOYES, J. TWO, *J. Am. Chem. Soc.* 97 : 19, 5422 & 5431 (1975).
- (21) P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 55 : 4378-90 (1971).
- (22) R. GILBERT, M. HAHN, P. ORTOLEVA, *J. Chem. Phys.* 57 : 2672-79 (1972).
- (23) P. ORTOLEVA, R. GILBERT, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 58 : 3625-33 (1973).
- (24) A. NITZAN, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 59 : 241-50 (1973).

- (25) A. NITZAN, P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 60 : 3174-43 (1974).
- (26) P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 56 : 293-94 (1972).
- (27) P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 56 : 287-92 (1972).
- (28) J. DEUTSCH, S. HUDSON, P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 57 : 4327-32 (1972).
- (29) K. BIMPONG-BOTA, P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 60 : 3124-33 (1974).
- (30) G. NICOLIS, J. PORTNOW, *Chem. Rev.* 73 : 209-324 (1973).
- (31) B. CHANCE, E. PYE, A. GHOSH, B. HESS, *Biological and Biochemical Oscillators*, Academic Press (1973).
- (32) B. HESS, A. BOITEUX, *Oscillatory Phenomena in Biochemistry*, *Ann. Rev. Biochem.* 40 : 237-58 (1971).
- (33) R. NOYES, R. FIELD, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 25 : 95-119 (1975).
- (34) L. CESARI, *Asymptotic Behavior and Stability Problems in Ordinary Differential Equations*, New-York : Academic (1963).
- (35) P. HANUSSE, *C.R. Acad. Sci. Paris* 274 C, 1245 (1972).
- (36) P. HANUSSE, *C.R. Acad. Sci. Paris* 277 C, 263 (1973).
- (37) P. HANUSSE, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, Janvier 1973.
- (38) M. HERSCHKOWITZ, *Thèse*, Université Libre de Bruxelles, 1973.
- (39) DE GROOT, MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam, North Holland Publishing (1962).
- (40) G. NICOLIS, J. WALLENBORN, M. VELARDE, *Physica* 43 : 263-76 (1969).
- (41) L. ONSAGER, *Phys. Rev.* 37, 405 (1931).
- (42) L. ONSAGER, *Phys. Rev.* 38, 2265 (1931).
- (43) R.S. SHECHTER, *The variational method in engineering*, Mc Graw-Hill Series in Chem. Eng. (1967).
- (44) R. DONELLY, R. HERMAN, I. PRIGOGINE, *Thermodynamics, Variational Techniques and Stability* - University of Chicago Press (1965).
- (45) a - G. NICOLIS, A. BABLOYANTZ, *J. Chem. Phys.* 51 : 2632 (1969).  
b - R. HAWKINS, S. RICE, *J. Theor. Biol.* 30 : 575 (1971).  
c - N. SAITO, *J. Chem. Phys.* 61 : 3644 (1974).  
d - R.M. MAZO, *J. Chem. Phys.* 62 : 4244 (1974).
- (46) H. HAKEN, *Rev. Mod. Phys.* 47 : 67-121 (1975).
- (47) P. GRAY, J.F. GRIFFITHS, R.J. MOULE, *réf. 94, n° 7*.  
C.H. YANG, *Réf. 94, n° 8*.

- (48) J. BOISSONADE, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
- (49) B.F. GRAY, *Faraday Symposium on Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena*, London (1974).
- (51) M. DELMOTTE, *Thèse d'Etat, Université de Paris VII*, 1975.
- (52) D. SATTINGER, *Topics in Stability and Bifurcation Theory*, Springer-Verlag Berlin (1973).
- (53) G. NICOLIS, *SIAM-AMS Proceedings* 8 (1974).
- (54) J.F.G. AUCHMUTY, G. NICOLIS, *Bull. Math. Biol.* 37 : 322 (1975).
- (55) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *Bull. Math. Biol.* (1975).
- (56) J.F.G. AUCHMUTY, G. NICOLIS, *Bull. Math. Biol.* (preprint).
- (57) *Progress in Reaction Kinetics* 5, Pergamon (1970).
- (58) T. ERNEUX, M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *Biophys. Chem.* 3 : 345 (1975).
- (59) M.P. HANSON, *J. Chem. Phys.* 61 : 2081 (1974).
- (60) C. VIDAL, *C.R. Acad. Sci. Paris* 275 C, 523 (1972) ; 271 C, 1713 (1972).
- (61) J.M. HAMMERSLEY, D.C. HANDCOMB, *Les méthodes de Monte-Carlo*, Dunod (1967).
- (62) L.J. SCHAAD, *J. Chem. Phys.* 85 : 3588 (1963).
- (63) LINDBLAD, DEGN, *Acta Chem. Scand.* 21 : 791 (1967).
- (64) I.G. DARVEY, P.J. STAFF, *J. Chem. Phys.* 44 : 990 (1966).
- (65) I.G. DARVEY, B.W. NINHAM, P.J. STAFF, *J. Chem. Phys.* 45 : 2145 (1966).
- (66) D. Mc QUARRIE, in *Suppl. Series in Appl. Probab-Methuen*, London (1967), & *Adv. Chem. Phys.* 15 (1969).
- (67) A. WINFREE, *Lecture Notes on Biomathematics*, Springer-Verlag, Berlin (1974), & *Scientific American*, Juin 1974.
- P. ORTOLEVA, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 60 : 5090 (1974) et *J. Chem. Phys.* 63 : 3398 (1975).
- (68) R. THOM, *Stabilité structurelle et morphogénèse*, W.A. Benjamin Reding, Mass. (1972).
- (69) I. PRIGOGINE, G. NICOLIS, R. HERMAN, T. LAM, *Collective Phenomena*, 2, 1 (1974)
- (70) N.G. VAN KAMPEN, *Adv. Chem. Phys.* 15 : 65.
- (71) a - A. NITZAN, P. ORTOLEVA, J. DEUTCH, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 61 : 1056 (1974)  
b - A. NITZAN, P. ORTOLEVA, J. ROSS, *Faraday Symposium London* (1974).
- (72) C. KITTEL, *Eléments de Physique Statistique*, Dunod (1961).

- (73) I. PRIGOGINE, G. NICOLIS, *Proc. 3<sup>rd</sup> Conf. "From Theoretical Physics to Biology, Versailles 1971, Karger, Bâle (1973).*
- (74) G. NICOLIS, *J. Stat. Phys.* 6 : 195 (1972).
- (75) G. NICOLIS, P. ALLEN, A. VAN NYPELSEER, *Prog. Theor. Phys.* 52 : 1481 (1974).
- (76) A. NITZAN, J. ROSS, *J. Stat. Phys.* 10 : 379 (1974).
- (77) M. MALEK-MANSOUR, G. NICOLIS, *J. Stat. Phys.* 13 : 197 (1975).
- (78) G. NICOLIS, M. MALEK-MANSOUR, K. KITAMARA, A. VAN NYPELSEER, *Physics Letters* 48 A : 217 (1974).
- (79) Y. KOBATAKE, *Physica* 48, 301-312 (1970).
- (80) I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, J.S. TURNER, J.W. TURNER, (*preprint*).
- (81) J.S. TURNER, *Bull. Math. Biol.* 36 : 205 (1974).
- (82) J.S. TURNER, *Adv. Chem. Phys.* XXIX, p. 63-83.
- (83) J. PORTNOW, *Physics Letters* 51 A : 370 (1975).
- (84) P. DE KEPPER, A. PACAULT, A. ROSSI, *C.R. Acad. Sc.* 282 C, 199 (1976).
- (85) G. RUNGE, *Der Bildungstrieb der Stoffe* (1855).
- (86) ORD, *Influence of Colloids on crystalline form and cohesion*, London (1879).
- (87) E.S. HEDGES and J.E. MYERS, *The problem of physico-chemical periodicity*, London Edward Arnold (1926).
- (88) VEIL, *Les phénomènes périodiques de la Chimie*, Hermann, *Actualités Scientifiques* (1934).
- (89) K.H. STERN, *Bibliography of Liesegang Rings N.B.S. Miscellaneous, publication 292, Septembre I* (1967).
- M. FLICKER, J. ROSS, *J. Chem. Phys.* 60 : 3458 (1974).
- (90) D. NESPOULOS, D.E.S., *Université de Montpellier*, 1963.
- (91) *Oscillatory Processes in Biological and Chemical Systems.*  
Vol. I. G.M. FRANK, Ed. Nauka, Moscou (1967)  
Vol. II. E.E. SEL'KOV, Ed. Puschino-na-Oka (1971).
- (92) DEGN, *J. Chem. Educ.* 49, 302 (1972).
- (93) G. NICOLIS and R. LEFEVER, *Advances in Chemical Physics*, vol. XXIX (1975).
- (94) *Faraday Symposium - London, dec. 1974.*
- (95) W.C. BRAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 43, 1262 (1921).
- (96) J.S. MORGAN, *J. Chem. Soc.* 103, 274 (1916).

- (97) T.S. BRIGGS and W.C. RAUSCHER, *J. Chem. Educ.* 50, 7, 496 (1973).
- (98) B.P. BELOUSOV, *Sb ref Radiats Med Moscow 1958*, 145 (1959).
- (99) I. YAMAZAKI, K. YOKOTA and R. NAKAJIME, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 21, 582 (1965).
- I. YAMAZAKI and K. YOKOTA, *Biochim. Biophys. Acta* 132, 310 (1967).
- (100) A. PACAULT, P. DE KEPPEL and P. HANUSSE, *C.R. Acad. Sc.* 280 B, 157 (1975).
- (101) U. FRANCK, W. GEISELER, *Naturwiss.* 58, 52 (1970).
- (102) D. JANJIC, P. STROOT and U. BURGER, *Helvetica Chimica Acta* 58, 266 (1974).
- P. STROOT and D. JANJIC, *Helvetica Chimica Acta* 58, 166 (1975).
- (103) E. KÖRÖS, N. ORBAN and Zs. NAGY, *Nature Phys. Sc.* 242, 30 (1973).
- C.H. YANG, *Réf. 94*, n° 8.
- (104) H. DEGN, *Acta Chem. Scand.* 21, 1057 (1967).
- H. DEGN, J. HIGGINS, *J. Phys. Chem.* 72, 2692 (1968), *et réf. 63*.
- (105) V.A. VAVILIN, A.M. ZHABOTINSKII, *Réf. 8*, p. 220 (1967).
- (106) D.H. SHAW, M.O. PRITCHARD, *J. Phys. Chem.* 72, 1403 (1968), *ibid.* 72, 2693 (1968).
- (107) J.H. WOODSON, H.A. LIEBHAFSKY, *Anal. Chem.* 41, 1894 (1969),  
*Nature*, 224, 690 (1969).
- I. MATSUZAKI, R.B. ALEXANDER, H.A. LIEBHAFSKY, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3317 (1970). - *Annal. Chem.* 42, 1690 (1970).
- R. FURUICHI, I. MATSUZAKI, R. SIMIC and H.A. LIEBHAFSKY, *Inorg. Chem.* 11, 952 (1972).
- I. MATSUZAKI, R. SIMIC and H.A. LIEBHAFSKY, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 3367 (1972).
- J.D. BURGER, H.A. LIEBHAFSKY, *Annal. Chem.* 45, 600 (1973).
- R. FURUICHI, H.A. LIEBHAFSKY, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2008 (1973).
- H.A. LIEBHAFSKY and L.S. WU, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7180 (1974).
- I. MATSUZAKI, T. NAKAJIMA, H.A. LIEBHAFSKY, *Bull. Chem. Soc. Japan, Chem. Letters*, 1463 (1974), *et réf. 94*, n° 9.
- (108) K.R. SHARMA and R.M. NOYES, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 202 (1975).
- (109) F.O. RICE, O.H. RIEFF, *J. Phys. Chem.* 31, 1352 (1927).
- (110) M.G. PEARD and C.F. CULLIS, *Trans. Far. Soc.* 47, 616 (1951).
- (111) G. SCHMITZ, *J. Chimie-Physique*, 71, 689 (1974).

- (112) A.M. ZHABOTINSKII, *Dokl. Akad. Nauk SSR* 157, 392 (1964).
- (113) H. DEGN, *Nature* 213, 589 (1967).
- (114) G.J. KASPEREK and T.C. BRUICE, *Inorg. Chem.* 10, 382 (1971).
- (115) A.N. ZAIKIN, A.M. ZHABOTINSKII, *Nature* 225, 535 (1970).
- (116) E. KÖRÖS et al., *Réf. 94*, n° 3.
- (117) V.A. VAVILIN, A.M. ZHABOTINSKII, A.N. ZAIKIN, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 42, p. 1649 (1968).
- (118) P.G. SORENSEN, *Réf. 94*.
- (119) M. MAREK, E.SVOBODOVA, *Biophysical Chem.* 3, 241 (1975).  
M. MAREK, I. STUHL, *Biophysical Chem.* 3, 263 (1975).
- (120) P.G. BOWERS, K.E. CALDWELL and D.F. PRENDERGAST, *J. Phys. Chem.* 76, 2185 (1972).
- (121) D.H. SHAW and H.O. PRITCHARD, *Nat. Phys. Sci.* 140, 19 (1972).
- (122) J. DAYANTIS, J. STURM, *C.R. Acad. Sc. Paris* 280 C, 1447 (1975).
- (123) R.M. NOYES, R.J. FIELD, E. KÖRÖS, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1394 (1972).  
R.J. FIELD, R.M. NOYES, E. KÖRÖS, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8649 (1972).
- (124) L. BORNMANN, H. BUSSE, B. HESS, *Naturforsch* 28b, 93 (1973).  
L. BORNMANN, H. BUSSE, B. HESS, *Naturforsch* 28b, 824 (1973).
- (125) V.A. VAVILIN, A.M. ZHABOTINSKII, A.N. ZAIKIN, *Réf. 91*, p. 71 (1967).
- (126) A.N. ZAIKIN, A.M. ZHABOTINSKII, *Réf. 91*, p. 81.
- (127) A. LINDGARD, P.G. SORENSEN, J. OXENBOLL, (*preprint*).
- (128) H.G. BUSSE, *Réf. 91*, p. 63.
- (129) A.M. ZHABOTINSKII, *Réf. 91*, p. 89.
- (130) A.M. ZHABOTINSKII, *Réf. 91*, p. 149 (1967).
- (131) H.G. BUSSE, *J. Phys. Chem.* 73, 750 (1969).
- (132) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *C.R. Acad. Sc.* 270 C, 1049 (1970).
- (133) R.P. RASTOGI, K.D.L. YADAVA, *Nature Phys. Sci.* 240, 19 (1972).
- (134) A.M. ZHABOTINSKII, A.N. ZAIKIN, *Nature* 225, 535 (1970).  
A.M. ZHABOTINSKII, A.N. ZAIKIN, *J. Theor. Biol.* 40, 45 (1973).
- (135) A.T. WINFREE, *Science* 175, 634 (1972).

- (136) R.J. FIELD, R.M. NOYES, *Nature* 237, 390 (1972).  
R.J. FIELD, R.M. NOYES, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2001 (1974).
- (137) A.T. WINFREE, *Réf.* 94, n° 4.
- (138) D. EDELSON, R.J. FIELD, R.M. NOYES, *Int. J. of Chem. Kin.* 7, 417 (1975).
- (139) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE, *Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Meeting of the Société de Chimie-Physique* (1974), Elsevier p. 50 (1975).
- (140) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE, A. ROSSI, *C.R. Acad. Sc.* 281 C, 215 (1975).
- (141) P. DE KEPPER, A. PACAULT, A. ROSSI, *C.R. Acad. Sc.* xxx C, xxx (1975).
- (142) P. DE KEPPER, *C.R. Acad. Sc.* (à paraître).
- (143) VILLERMAUX, *Introduction à la théorie des réacteurs chimiques*, E.N.S.I.C., Nancy (1969).
- (144) A. PACAULT, C. VIDAL, *A chacun son temps*, Flammarion (1975).
- (145) J.C. ROUX, S. SANCHEZ, C. VIDAL, *C.R. Acad.* (à publier).
- (146) I. PRIGOGINE, I. STENGERS, *Neptuniens et Vulcaniens* (preprint).
- (147) I. PRIGOGINE, *Physique et Métaphysique - Colloque "Connaissance Scientifique et Philosophie"*, Bicentenaire de l'Académie Royale de Belgique.
- (148) R. MAY, *Model Ecosystems*, Princeton University Press (1973).
- (149) F. PERROUX, *Pouvoir et Economie, Etudes économiques*, Dunod, Paris (1974).

*Vu et approuvé*  
*Bordeaux le*  
*Le Président de l'Université*  
*de Bordeaux I*