

N° d'ordre : 2011-M/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement  
Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de La Technologie Houari Boumediene

Faculté de Chimie



## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

en Chimie

*Option:* PHYSIQUE CHIMIE THEORIQUE CHIMIE INFORMATIQUE (E-D)

Par: Mlle Lamia KRIM

*Sujet*

# SIMULATION MOLECULAIRE POUR LA CATALYSE HETEROGENE

Soutenue le: 09 /06 / 2011 devant le jury:

<b>Mr H. MEGHEZZI</b>	Professeur (USTHB)	<b>Président</b>
<b>Mlle D. HAMMOUTENE</b>	Professeur (USTHB)	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>Mr T. ALI ZIANE</b>	Maitre de Conférences (USTHB)	<b>Examinateur</b>
<b>Mlle L. ROUAIGUIA</b>	Maitre de Conférences (USTHB)	<b>Examinateur</b>

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à*

*Mes très chers parents, pour leurs encouragements et  
leurs précieux conseils ;*

*Mes chères sœurs, Miassa, Safia, Samira et Warda ;*

*Mes chers frères, Cherif et Djamel ;*

*Ma chère grand-mère Fatma ;*

*Mon Cher Oncle Rachid ;*

*Mes Très Chères Tantes Malika et Dahbia ;*

*Ma petite belle nièce Serine ;*

*Toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin  
pour réaliser ce travail.*

## *REMERCIEMENTS*

*Je tiens à remercier en premier lieu le Bon Dieu de m'avoir donné la santé, la volonté, la foi et le courage pour réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire (L.T.M.M) de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB), dirigé par Mr A. AIT KACI, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire.*

*Je ne sais pas si je peux trouver les mots qui exprimeront toute ma gratitude à Mlle D. HAMMOUTENE, Professeur à l'USTHB, Pour m'avoir dirigée tout au long de ce travail, pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements qu'elle n'a cessé de prodiguer, pour avoir cru en moi et pour m'avoir toujours encouragée à aller de l'avant, qu'elle trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance.*

*Je tiens à remercier Mr A. BOUFERGUENE, Professeur à l'Université Alberta de Canada pour son aide et ses encouragements, sans lui, ce travail n'aurait pas abouti.*

*Je tiens à remercier vivement Mr H. MEGHEZZI Professeur à l'USTHB, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse les plus vifs remerciements à Mlle L. ROUAIGUIA Maître de Conférences à l'USTHB, et à Mr T. ALI ZIANE Maître de Conférences à l'USTHB pour l'honneur qu'ils me font de participer à ce jury et d'examiner notre travail.*

*Je suis très heureuse de témoigner ma gratitude à Mr A. KELLOU, Mr LARDJENE, Mlle BOUTERFA, Mr H. LARBI CHERIF, MR A. DEKHIRA.*

*Je remercie vivement tous mes collègues du laboratoire et tous mes amis, N. IDIRI, N. KHEDACHE, H. LOUANAS, K. BAKHOUCHE, N.E. AMRAOUI, N.DJEBRA, K. SIDI SAID, A. AMAR, N. GUECHTOULI, N. IDJERI, Z.HADDADI, O. ZEKRI, S. KADDOUR, S. IHADADENE pour l'aide et l'atmosphère amicale que j'ai trouvées parmi eux.*

*J'adresse mes sentiments affectueux à mes parents qui ont toujours su m'épauler et me guider avec leurs conseils.*

*« On se lasse de tout, excepté de comprendre »*

## ***SOMMAIRE***

---

INTRODUCTION GENERALE .....	1
REFERENCES.....	4

## CHPITRE I: GENERALITES SUR LA SIMULATION DE MONTE CARLO

<b>I.1</b> DEFINITION DE LA SIMULATION .....	5
<b>I.2</b> CATEGORIES DE LA SIMULATION INFORMATIQUE.....	6
<b>I.2.1</b> Simulation continue.....	6
<b>I.2.2</b> Simulation discrète.....	6
a. Asynchrone .....	
b. Synchrone .....	6
<b>I.2.3</b> Simulation par agent.....	7
<b>I.3</b> PROBLEMES DE SIMULATION.....	7
<b>I.3.1</b> Problèmes déterministes .....	7
<b>I.3.2</b> Problèmes probabilistes .....	7
<b>I.4</b> METHODES DE RESOLUTION DES PROBLEMES .....	8
<b>I.4.1</b> Analytique .....	8
<b>I.4.2</b> Numérique.....	8
<b>I.5</b> SIMULATION ATOMISTIQUE.....	8
<b>I.5.1</b> Runge-Kutta .....	8
<b>I.5.2</b> <i>Ab-initio</i> ... ..	9
<b>I.5.3</b> Eléments finis....	9
<b>I.5.4</b> Dynamique moléculaire .....	9
<b>I.6</b> TECHNIQUES DE SIMULATION.....	10
<b>I.7</b> METHODE DE MONTE CARLO (MC) .....	10
<b>I.7.1</b> Définition.....	10
<b>I.7.2</b> Historique .....	11
<b>I.7.3</b> Limites de la méthode de (MC).....	12
<b>I.7.4</b> Principe général de la méthode de (MC).....	13

<b>I.7.5</b> Algorithme général de simulation.....	14
<b>I.7.6</b> Algorithme de Metropolis .....	15
<b>I.8</b> METHODE DE MONTE CARLO DANS LE CAS DE L'ADSORPTION GAZ-SOLIDE .....	16
<b>I.8.1</b> Conditions aux limites périodiques	
<b>I.8.2</b> Convention de la troncature sphérique .....	18
<b>I.8.3</b> Détail d'une simulation.....	19
<b>I.8.4</b> Schéma du principe de la méthode (MC).....	22
REFERENCES.....	23

## CHAPITRE II: CATALYSE HETEROGENE

<b>II.1</b> PRINCIPE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ SUR UN SOLIDE	
<b>II.1.1</b> Adsorption physique (physisorption) .....	25
<b>II.1.2</b> Adsorption chimique (chimisorption).....	26
a. Adsorption non dissociative .....	27
b. Adsorption dissociative.....	27
<b>II.1.3</b> Comparaison entre les caractéristiques des phénomènes d'adsorption physique et chimique.....	28
<b>II.2</b> DESORPTION .....	30
<b>II.3</b> INTRODUCTION A LA CATALYSE HETEROGENE.....	31
<b>II.4</b> PRINCIPE DE LA CATALYSE HETEROGENE .....	33
<b>II.4.1</b> Définition d'un catalyseur .....	33
<b>II.4.2</b> Avantages de la catalyse hétérogène.....	33
<b>II.4.3</b> Déroulement d'une réaction de la catalyse hétérogène.....	34
<b>II.4.4</b> Modèles cinétiques en catalyse hétérogène .....	34
<b>II.4.5</b> Isothermes d'adsorption .....	36
<b>II.4.6</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir .....	36
<b>II.4.7</b> Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood .....	39
REFERENCES.....	41

---

**CHAPITRE III: THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE**

<b>III.1</b> MOYENNE .....	42
<b>III.1.1</b> La moyenne temporelle.....	42
<b>III.1.2</b> La moyenne d'ensemble.....	42
<b>III.2</b> NOTION D'ENSEMBLE STATISTIQUE .....	43
<b>III.2.1</b> Types d'ensembles statistiques.....	44
a. L'ensemble canonique (N,V,T).....	44
b. L'ensemble micro-canonique (N,V,E).....	44
c. L'ensemble isobare isotherme (N,P,T).....	45
d. L'ensemble grand-canonique ( $\mu, V, T$ ).....	45
<b>III.4</b> MODELE GAZ SUR RESEAU .....	48
REFERENCES .....	49

**CHAPITRE IV: APPLICATION DE LA METHODE DE MONTE CARLO**

<b>IV.1</b> MODELE (ZGB).....	51
<b>IV.1.1</b> Principe général du modèle (ZGB).....	51
<b>IV.1.2</b> Détails du modèle (ZGB) .....	52
<b>IV.1.3</b> Bases physiques du modèle (ZGB).....	53
<b>IV.2</b> ALGORITHME DE (MC) DANS LE CAS DE L'OXYDATION DE CO .....	54
<b>IV.3</b> INTRODUCTION A LA PROGRAMMATION.....	55
<b>IV.3.1</b> Définitions.....	55
<b>IV.3.2</b> Méthodologie de programmation.....	56
<b>IV.4</b> ORGANIGRAMME DE L'OXYDATION DE CO SUR UN RESEAU BIDIMENSIONNEL .....	58

**IV.5** RESULTATS ET DISCUSSIONS.....59

**IV.5.1** L'influence de la dimension de réseau et le nombre d'itérations  
sur le taux de recouvrement de O et de CO .....59

REFERENCES.....81

CONCLUSION GENERALE.....83

**Annexe**

CODE EN LANGAGE «C», POUR L'OXYDATION DE CO SUR  
UN RESEAU BIDIMENSIONNEL LXL .....86

## Liste des abréviations

MC	Monte Carlo.
DM	Dynamique Moléculaire.
$E_{des}$	Energie de désorption.
$T_s$	Température de la surface.
$\mathcal{T}$	Taux de désorption.
$K_{ads}$	Constante cinétique d'adsorption.
$K_{des}$	Constante cinétique de désorption.
$K_A = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$	Constante thermodynamique d'adsorption de A.
$A^*(ads)$	Molécule A adsorbée.
$B^*(ads)$	Molécule B adsorbée.
L-H	Langmuir et Hinshelwood.
ZGB	Modèle proposé par Ziff, Gulari et Barshad.
H	Hamiltonien du système.
$K(p^N)$	Energie cinétique totale du système en fonction des quantités de mouvement ( $p^N$ ).
$U(r^N)$	Energie potentielle de l'interaction de toutes les particules en fonction de leurs positions ( $r^N$ ).
$\rho$	Densité de probabilité dans un espace de phases.
V	Volume.
T	Température.
$\mu$	Potentiel chimique.
$P_{gen}$	Probabilité générée.
A	Facteur pré-exponentiel.
$P_{acc}(a_i \rightarrow a_j)$	Probabilité d'accepter le passage de $a_i$ à $a_j$ .
*	Site vide du catalyseur.
$\theta_O$	Taux de recouvrements de $O_2$ .
$\theta_{CO}$	Taux de recouvrement de CO.

## Liste des figures

Numéro	Titre	Pages
1	(a) Stanislaw Ulam, (b) Enrico Fermi, (c) John Von Neumann, (d) Nicholas Metropolis.	12
2	Schéma en deux dimensions représentant les conditions aux limites périodiques.	17
3	Convention de la troncature sphérique.	18
4	Schéma du principe de la méthode de Monte Carlo.	22
5	Principe schématique du phénomène d'adsorption.	24
6	Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un réseau.	25
7	Diagramme énergétiques des orbitales moléculaires de CO.	27
8	Adsorption dissociative.	27
9	Diagramme énergétique de la chimisorption et de la physisorption.	28
10	Principe schématique du phénomène de désorption.	30
11	Différents phénomènes de surface.	31
12	J.J. Berzelius (1779-1848) et J.W. Dobereiner(1780-1849).	32
13	Irwin Langmuir(1881-1957) et Cyril Normann Hinshelwood(1897-1967).	32
14	Illustration des modèles cinétiques (a) de Langmuir-Hinshelwood, (b) d'Eley-Rideal, (c) de Harris-Kasemo ou d'atome chaud, (d) de désorption induite par collision.	35
15	Représentation de l'isotherme de Langmuir.	39
16	Schéma réactionnel du processus Langmuir-Hinshelwood .	40

---

Numéro	Titre	pages
17	Types de déplacements possibles dans l'espace configurationnel pour l'ensemble grand canonique.	47
18	Schéma du processus de l'adsorption de CO et de O <sub>2</sub> via le modèle (ZGB).	52
19	Différentes étapes du processus de programmation.	56
20	Organigramme de l'oxydation de CO sur un réseau bidimensionnel.	58
21	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itération(MCst) = 50.	61
22	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itération(MCst) = 50.	63
23	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.	65
24	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.	67
25	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst={100,500}).	69
26	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itération (MCst={100,500}).	71
27	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itération (MCst={100,500}).	73
28	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itération (MC steps={100,500}).	75
29	Taux de recouvrement du O et de CO, dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 5000.	78

---

## Liste des tableaux

Numéro	Titre	Pages
<b>I</b>	Méthodes de simulation et leurs domaines d'application.	9
<b>II</b>	Différence entre les deux types d'adsorption.	29
<b>III</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50	60
<b>IV</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50	62
<b>V</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50	64
<b>VI</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50	66
<b>VII</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst={100,500})	68
<b>VIII</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itérations (MCst={100,500})	70
<b>IX</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst={100,500})	72
<b>X</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst={100,500})	74
<b>XI</b>	Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 5000.	77
<b>XII</b>	Résultats de travaux antérieurs sur les pressions partielles de CO (P1 et P2) qui délimitent la zone réactive par la méthode de (MC).	79
<b>XIII</b>	Les pressions partielles de CO (P1 et P2) qui délimitent la zone réactive.	80

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Un des grands problèmes de la société moderne est la formation des déchets et des polluants suite à toute production chimique. Pour une grande partie, ces produits secondaires non-désirés, sont décomposés par la catalyse hétérogène [1]. Des gaz polluants et nocifs sont rejetés en grande partie dans l'atmosphère par les automobiles, tels que le monoxyde d'azote (NO) responsable, entre autres, des pluies acides et le monoxyde de carbone (CO) qui provoque des problèmes respiratoires.

La catalyse hétérogène joue un rôle très important dans la chimie industrielle. Durant les dernières décennies, un très large éventail de méthodes d'analyse a été consacré à la description et à la compréhension des étapes élémentaires intervenant dans les réactions catalysées en phase hétérogène. La chimie théorique fait partie des outils ayant servi à l'approfondissement de nos connaissances dans ce domaine.

Irwin Langmuir introduit dans les années 1920 [2] l'idée que les molécules environnant le catalyseur, peuvent s'y fixer: C'est le phénomène d'adsorption. Sur cette base, il construit avec Cyril Norman Hinshelwood [3] les fondements de la cinétique chimique sur les catalyseurs. Il devient de plus, clair que l'adsorption et les réactions qui s'ensuivent sur la surface, se déroulent en certains emplacements spécifiques de celle-ci, qu'il nomme sites actifs [4]. Ces idées forment la base de la compréhension des phénomènes catalytiques hétérogènes: Dans un mécanisme du type «Langmuir-Hinshelwood» (L-H) [5,6], les particules réactives s'adsorbent sur des sites actifs, diffusent éventuellement sur le catalyseur avant de se rencontrer pour réagir en donnant naissance à des produits ou à des intermédiaires de réaction.

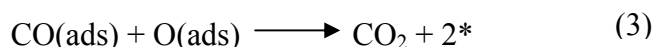
Nous ne savons pas résoudre analytiquement la plupart des problèmes mathématiques. Des résultats quantitatifs, de plus en plus précis, sont exigés par nos études; ceci nous a conduits à introduire des modèles et des méthodes numériques. Avec l'amélioration des performances des ordinateurs, il est devenu plus efficace de simuler numériquement le comportement d'un système complexe que de l'observer expérimentalement.

Parmi les méthodes numériques existantes, nous allons étudier celle qui est connue sous le nom de «simulation stochastique» ou, plus précisément, «simulation Monte Carlo» [7-13]. Elle est peut être décrite globalement comme une méthode de simulation statistique qui utilise une séquence de nombres aléatoires pour la réaliser. Elle a été utilisée depuis des

siècles, mais ce n'est que durant les dernières décennies qu'elle a gagné le statut de méthode numérique à part entière, capable de résoudre les applications les plus complexes. Le nom «Monte Carlo» a été mis en évidence durant le projet Manhattan, lors de la 2ème guerre mondiale, à cause des similitudes entre les simulations statistiques mises au point à cette occasion, et les jeux de hasard dont la ville de Monte Carlo était la capitale à cette époque.

Les premières utilisations d'approches stochastiques pour les réactions chimiques, remontent aux années 60 [14]. Leur application aux réactions de surface est toutefois bien plus récente: Nous pouvons l'associer au travail de Robert Ziff, Erdogan Gulari et Yoav Barshad (ZGB) en 1986 [15-22]. Dans ce travail fondateur, les auteurs modélisent pour la première fois une surface métallique (de platine) pour y simuler le déroulement d'une réaction entre le monoxyde de carbone CO et l'oxygène O<sub>2</sub>. Depuis ces travaux, ce genre de simulations s'est perfectionné et s'est étendu à un nombre croissant de situations expérimentales de plus en plus réalistes [1,23-24].

Le but de notre travail est d'étudier, au moyen de la technique de simulation de Monte Carlo, la réaction catalytique de l'oxydation de monoxyde de carbone CO. Le modèle proposé est celui de Ziff, Gulari et Barshad (ZGB) pour des simulations d'une réaction bimoléculaire sur des surfaces homogènes. Cette réaction est simulée dans un réseau carré de taille LxL. Suivant le mécanisme de (L-H), CO et O<sub>2</sub> réagissent sur la surface comme suit:



La phase gazeuse est composée de CO et de O<sub>2</sub>. P<sub>CO</sub> et P<sub>O<sub>2</sub></sub> représentent les pressions partielles de CO et de O<sub>2</sub>, respectivement, la pression totale étant normalisée à l'unité. La simulation commence par une molécule (CO ou O<sub>2</sub>), en phase gazeuse, choisie aléatoirement. Un ou deux emplacements adjacents dans le réseau, sont aléatoirement choisis selon que la molécule adsorbée soit CO ou O<sub>2</sub>. Quand une molécule s'adsorbe sur un site actif, les voisins les plus proches correspondants sont aléatoirement examinés pour s'assurer de la faisabilité de la réaction. La formation de la molécule de CO<sub>2</sub> est suivie d'une désorption permettant de libérer les deux emplacements préalablement occupés (par les molécules CO et O<sub>2</sub>).

L'objectif majeur de ce travail portera sur deux points:

- Comprendre le mécanisme d'adsorption d'une molécule (CO) sur un réseau bidimensionnel  $L \times L$ .
- En relation avec le point précédent, nous prêterons une attention particulière à l'obtention des diagrammes de transition de phases qui nous permettraient de déterminer les pressions partielles des réactifs menant à l'empoisonnement des sites actifs.

Dans le premier chapitre, nous donnons des généralités sur la simulation et la méthode de Monte Carlo. Dans le second chapitre, nous donnons quelques notions sur le phénomène d'adsorption et la catalyse hétérogène, gaz-solide. Dans le troisième chapitre, nous présentons les fondements de la thermodynamique statistique. En dernier lieu, dans le quatrième chapitre, nous présentons le modèle, ainsi que, le code en langage C que nous avons établi pour l'oxydation de CO sur un réseau carré  $L \times L$ . Nous terminons avec une conclusion générale et quelques perspectives.



## REFERENCES

- [1] R.M.Nieminem, A.P.J.Jansen, Appl. Catal., **160**, (1997) 99.
- [2] I.Langmuir, J.Amer. Chem. Soc., **40** (1918) 1361.
- [3] I.Sinha, A.K.Mukherjee, Physica A., **389** (2010) 3128.
- [4] H.S.Taylor, Proc.R.Soc.A., **108** (1925) 105.
- [5] J.Cortes, E.Valencia, Phys. Rev. E., **68** (2003)16111.
- [6] R.M.Ziff, E.Gulari, Y.Barshad, Phys. Rev., **56** (1986) 2553.
- [7] I.M.Sobol, A primer of the Monte Carlo method, CRC Inc. (1994).
- [8] I.Buvat, D.Lazaro, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **569** (2006) 323.
- [9] R.Boel, L.Mihaylova, Transportation Research Part B, **40** (2006) 319.
- [10] R.Y.Rubinstein, Simulation and the Monte Carlo Method, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1981).
- [11] C.Bowen, D.L.Hunter, N.Jan, J. Stat. Phys., **69** (1992)1100.
- [12] Z.Zheng , R.M.Stephens, R.D.Braatz, R.C.Alkire , L.R.Petzold, J. Comp. Phys., **227** (2008) 5184.
- [13] A.P.J.Jansen, Computer Physics Communications, **86** (1995) 1.
- [14] D.A.MacQuarrie, Stochastic Approach to Chemical Kinetics, Methuen's Monographs on Applied Probability and Statistics 8, Methuen and co Ltd. New York, (1967).
- [15] R.Dickman, Phys. Rev. A, **34** (1986) 4246.
- [16] I.M.Mryglod, I.S.Bzovska, J. Phys., **52** (2007) 466.
- [17] A.Chaudhari, C.C. S.Yan, S.L.Lee, Catalysis Today, **97** (2004) 89.
- [18] E.V.Albano, Eur. Phys. J. B, **9** (1999) 685.
- [19] R.M.Ziff, K.Fichthorn, E.Gulari, J. Phys., **24** (1991) 3729.
- [20] E.V.Albano, M.A.Munoz, Phys. Rev. E, **63** (2001) 31104.
- [21] E.V.Albano, Appl. Phys., **55** (1992) 227.
- [22] M.Henkel, H.Hinrichsen, S.Lubeck, Theoretical and Mathematical Physics Non-equilibrium Phase Transitions, Springer, **1** (2008) 82.
- [23] E.V.Albano, Rev. Heteroatom.Chem., **3** (1996) 389.
- [24] J.J.Lukkien, J.P.L.Segers, P.A.J.Hilbers, R.J.Gelten , A.P.J.Jansen, Phys. Rev. E, **58** (1998) 2598.

***CHAPITRE I***  
***GENERALITES SUR LA METHODE DE MONTE CARLO(MC)***



Toute méthode de simulation débute par la configuration d'un modèle représentant une configuration possible d'un système de  $N$  particules (atomes, molécules ou ions), puis nous donnons une loi d'évolution de cette configuration de départ et nous échantillons un grand nombre de configurations du système formant un ensemble statistique. Pour chaque configuration, toutes les interactions entre les particules sont calculées, déterminant ainsi l'énergie totale du système. Les propriétés du système auxquelles nous nous intéressons, sont ensuite calculées comme des moyennes sur l'ensemble des configurations [1].

La simulation numérique joue un rôle très important dans l'étude de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Avec les observations expérimentales et les approches théoriques, elles permettent de mieux comprendre le comportement des systèmes étudiés. En effet, les approches théoriques analytiques sont souvent basées sur des approximations importantes vue la complexité des phénomènes étudiés, tandis que les techniques expérimentales ne permettent souvent de donner accès qu'à un nombre limité de grandeurs microscopiques.

## I.1 DEFINITION DE LA SIMULATION

La simulation [2,3] est une expérience qui suppose la construction d'un modèle de travail mathématique présentant une similitude de propriétés ou de relations avec le système réel faisant l'objet de l'étude. De cette façon, nous pouvons prévoir les caractéristiques de fonctionnement de ce système sans avoir à travailler avec des dispositifs physiques. Il s'agit d'effectuer, à l'aide du modèle désigné, des expériences artificielles permettant de restituer des valeurs pour certaines variables qui soient conformes aux lois de probabilité observées dans un cas réel. Ces valeurs constituent un échantillon artificiel.

La simulation représente une expérience dans le temps, faite sur un modèle abstrait et impliquant la présence de variables aléatoires [4]. Dans la plupart des cas, les études de simulation utilisent des nombres aléatoires, nous parlons donc de « simulation stochastique » [5].

La simulation numérique [2] est l'un des outils permettant de simuler des phénomènes réels. Appelée aussi simulation informatique, elle désigne un procédé selon lequel nous exécutons un programme informatique sur un ordinateur en vue de simuler par exemple un phénomène physique, comme la chute libre d'un corps sur un support mou.

Les simulations informatiques reposent sur la mise en œuvre de modèles théoriques utilisant souvent la technique dite des éléments finis. Elles sont donc une adaptation aux moyens numériques de la modélisation mathématique, et servent à étudier le fonctionnement et les propriétés d'un système modélisé.

La simulation est ainsi une méthode de résolution des modèles dont nous comparons ses propriétés à celles correspondantes aux systèmes réels. Actuellement, les simulations numériques constituent une troisième voie dans la méthodologie scientifique, complémentaire de l'expérimentation et de la théorie.

## I.2 CATEGORIES DE LA SIMULATION INFORMATIQUE

Nous pouvons distinguer trois types de simulation informatique:

**I.2.1 Simulation continue:** Où le système se présente sous la forme d'équations différentielles à résoudre. Elle permet de suppléer à la résolution analytique quand celle-ci est impossible.

**I.2.2 Simulation discrète [6]:** Dans laquelle le système est soumis à une succession d'évènements qui le modifient. Ces simulations ont vocation à appliquer des principes simples à des systèmes de grande taille. La simulation discrète se divise en deux grandes catégories:

- a. **Synchrone:** Nous simulons à chaque fois le passage d'une unité de temps sur tout le système.
- b. **Asynchrone:** Nous calculons l'arrivée du prochain évènement, et nous simulons évènement par évènement, ce qui permet souvent des simulations rapides, bien qu'un peu plus complexes à programmer.

**I.2.3 Simulation par agents:** Où la simulation est segmentée en différentes entités qui interagissent entre elles. Elle est surtout utilisée dans les simulations économiques et sociales, où chaque agent représente un individu ou un groupe d'individus. Par nature, son fonctionnement est asynchrone.

### I.3 PROBLEMES DE SIMULATION

Les problèmes de simulation peuvent être classés en deux grandes catégories:

**I.3.1 Problèmes déterministes:** sont ceux pour lesquels, l'incertitude est négligeable, ou entièrement absente et qui comprennent des phénomènes physiques simples comme la chute libre d'un objet ou un mouvement uniforme.

**I.3.2 Problèmes probabilistes:** comprennent tout autre phénomène dont le déroulement dépend du hasard comme le lancer des dés.

Dans la réalité, des problèmes complètement déterministes sont assez rares. La plupart du temps, des petites erreurs sont négligées. Les instruments de mesure, qui ont une précision de 99,5%, sont considérés comme parfaits. Dans de telles circonstances, l'emploi d'un modèle déterministe se justifie seulement si nous nous attendons à ce que les écarts dans la pratique soient à la fois rares et petits. Les problèmes de simulation probabilistes ou stochastiques comprennent un degré d'incertitude trop important pour être ignorés. Par exemple, sous certaines hypothèses au sujet de l'arrivée aléatoire de passagers à un distributeur de billets, le nombre de personnes faisant la queue peut être en moyenne de 5, mais il peut aller jusqu'à 50 ou plus, une ou deux fois par jour.

Il serait vraiment erroné, dans ce cas, de calculer le nombre optimal de distributeurs de billets sur la base d'un modèle déterministe qui utilise seulement la moyenne de 5 et néglige les cas occasionnels. Pour représenter une incertitude de cette sorte, des modèles d'optimisation stochastiques utilisent des variables aléatoires [4] dont les valeurs sont données par des distributions de probabilité plutôt que par de simples nombres ou équations.

Les problèmes stochastiques sont généralement beaucoup plus complexes et plus difficiles à résoudre que les problèmes déterministes.

#### I.4 METHODES DE RESOLUTION DES PROBLEMES

Pour répondre aux questions relatives à un phénomène étudié, il faut souvent résoudre les équations du modèle. Il existe deux méthodes de résolution:

**I.4.1 Méthode analytique:** Elle fournit une solution générale sous la forme d'une équation ou d'une formule valable pour différentes valeurs possibles des variables indépendantes et des paramètres. Toutefois, le champ des problèmes qui peuvent être résolus mathématiquement est limité. En effet, les problèmes que nous rencontrons dans la pratique, nécessitent que le modèle utilisé soit exprimé sous une forme particulière d'un système d'équations algébriques ou différentielles pouvant être très complexes suivant la nature du phénomène ou du système à étudier.

**I.4.2 Méthode numérique:** remplace les variables indépendantes et les paramètres du modèle par des nombres qu'elle manipule. Beaucoup de techniques numériques sont itératives, c'est-à-dire que chaque étape de la résolution donne une meilleure solution que la précédente, en utilisant les résultats des étapes antérieures.

#### I.5 SIMULATION ATOMISTIQUE

La simulation atomistique est l'ensemble des méthodes de simulations numériques utilisant une description atomistique pour simuler la matière (solides, liquides, ...). Nous distinguons les méthodes suivantes:

**I.5.1 Runge-Kutta:** Les méthodes de Runge-Kutta ont été nommées ainsi, en l'honneur des mathématiciens Carl Runge et Martin Wilhelm Kutta, lesquels élaborèrent la méthode en 1901 [7]. Elles sont des méthodes d'analyse numérique d'approximation des solutions d'équations différentielles. Ces méthodes reposent sur le principe de l'itération.

**I.5.2 *Ab initio*:** Les méthodes *ab initio* sont des méthodes de chimie numérique basées sur la chimie quantique. La méthode *ab initio* la plus simple pour le calcul de la structure électronique est le schéma Hartree-Fock (HF), dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron est seulement moyennée.

**I.5.3 Eléments finis:** La méthode des éléments finis [8] est utilisée pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles (EDP).

**I.5.4 Dynamique moléculaire [9]:** Une simulation de dynamique moléculaire consiste à simuler, par le calcul informatique, l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Dans la pratique, cela revient concrètement à simuler le mouvement d'un groupe d'atomes dans le temps.

Le tableau ci-dessous résume les différentes méthodes de simulation et leurs applications.

**Tableau I:** Méthodes de simulation et leurs domaines d'application.

Méthode	Domaine d'application
Runge-Kutta	Traitement numérique des équations différentielles
Eléments finis	Traitement des équations aux dérivées partielles
<i>Ab initio</i>	Chimie quantique
Dynamique moléculaire	Dynamique d'amas en chimie et physique

## I.6 TECHNIQUES DE SIMULATION

Le recours à la simulation se fait de plus en plus, vu le développement rapide des moyens de calculs. Ceci permet la résolution de divers problèmes compliqués. Les phénomènes réels sont des problèmes non linéaires où un léger changement d'une variable peut produire un important changement d'une autre variable.

En général, les deux principales techniques utilisées dans le domaine de la simulation en physique statistique de la matière condensée, sont: La Dynamique Moléculaire (DM) et la méthode de Monte Carlo (MC) [2,10-15,17]. Ces simulations reposent sur une description moléculaire, en termes de positions et quantité de mouvement, d'un ensemble de particules qui constituent le système.

## I.7 METHODE DE MONTE CARLO (MC)

### I.7.1 Définition

La méthode de Monte Carlo est une technique numérique probabiliste qui utilise des tirages aléatoires (une méthode stochastique) [5], pour réaliser un calcul d'une quantité déterministe. Elle est insensible à la dimension du problème étudié, contrairement aux autres méthodes classiques d'analyse numérique.

La méthode de Monte Carlo est en général limitée au calcul des grandeurs statistiques, puisque, seule la partie configurationnelle de l'espace des phases est explorée et que le temps n'est pas une variable explicite.

Elle traite deux natures différentes de problèmes: déterministe et probabiliste. Dans le cas d'un problème probabiliste, nous utilisons *la simulation de Monte Carlo* qui consiste à étudier le comportement d'un processus aléatoire.

Dans le cas d'un problème déterministe où l'état et le comportement du système sont définis, nous parlons alors *d'estimation de Monte Carlo*, dans laquelle nous sommes en principe capables de prédire ce qui va se produire.

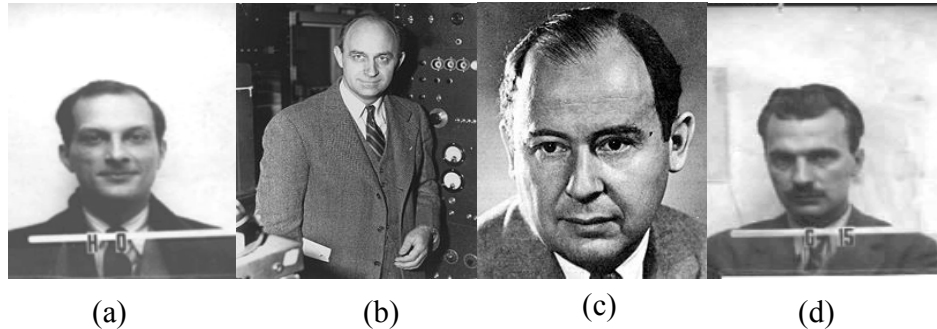
Cependant, nous pouvons traiter certains paramètres des problèmes comme s'il s'agissait de variables aléatoires et transformer ainsi le problème déterministe en un problème probabiliste.

### I.7.2 Historique

Les méthodes de Monte Carlo ont été à l'origine pratiquées sous plusieurs noms génériques tel que «l'échantillonnage statistique ».

Le nom "Monte Carlo" a été popularisé par les chercheurs physiciens: S. Ulam, E. Fermi, J. Von Neumann, et N. Metropolis (Figure 1), à la fin de la seconde guerre mondiale, pour l'étude de la diffusion des neutrons [16] dans un matériau fissile. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller furent les pionniers de l'investigation de la matière par simulation à l'ordinateur. Ils réalisèrent la simulation d'un liquide simple (disque dur se déplaçant en deux dimensions) par la méthode de Monte Carlo. Ils proposèrent ce qui porte désormais le nom de Monte Carlo Metropolis (MCM) et qui est devenue la base des simulations MC des systèmes de particules en interaction. D'autres pionniers, Alder et Wainwright, posèrent les bases de la dynamique moléculaires (DM) actuelle en réalisant une simulation des sphères dures. Ils s'intéressaient à la transition de phases solide-fluide. Le résultat marquant obtenu, est que les propriétés convergent rapidement vers l'équilibre. Ce qui surprit les théoriciens de l'époque, c'est le fait qu'un aussi petit nombre de degrés de libertés (100 sphères) permet de modéliser les propriétés macroscopiques complexes d'un système.

Le nom Monte Carlo, fait référence à un célèbre casino de Monaco. En effet l'utilisation de l'aléatoire et le caractère répétitif du processus sont analogues à ceux menés dans un casino. Le véritable développement des méthodes de Monte Carlo, s'est produit lors de la seconde guerre mondiale, lors des recherches sur la fabrication de la bombe atomique, ainsi ces méthodes probabilistes ont été utilisées pour résoudre des équations aux dérivées partielles. En plus, la construction des ordinateurs à partir de 1945 était un facteur qui a contribué de même au développement de ces méthodes, un développement qui a permis leur expansion et leur utilisation dans plusieurs domaines.



**Figure1:** (a) Stanislaw Ulam, (b) Enrico Fermi, (c) John Von Neumann, (d) Nicholas Metropolis.

### I.7.3 Limites de la méthode de Monte Carlo

Rubinstein [13] a développé un ensemble de critères qui servent à décider si nous devons, ou pas, utiliser la simulation de Monte Carlo. En effet, la simulation MC est appropriée si:

- Il est impossible ou très coûteux d'obtenir des informations.
- La solution analytique est difficile à obtenir.
- Il est impossible ou coûteux de valider les modèles mathématiques.

Les variables de la méthode MC supposent que les processus étudiés sont indépendants les uns des autres, et que chaque valeur est un tirage aléatoire d'une distribution. Donc, les programmes utilisés par les ordinateurs peuvent manipuler les relations dépendantes entre les variables exogènes. Cependant, le problème est que la relation entre deux ou plusieurs variables, est généralement compliqué et il est difficile de déterminer la vraie relation ainsi que les distributions des variables.

#### *QUAND DEVRIONS NOUS UTILISER UNE SIMULATION DE MONTE CARLO?*

La réponse est bien simple, à chaque fois où la variable ne peut pas être estimée ou dans le cas où l'information n'est pas disponible.

### I.7.4 Principe général de la méthode de Monte Carlo

Cette méthode de simulation numérique, dont les fondements s'appuient sur la mécanique statistique, permet de relier certains paramètres microscopiques et des grandeurs macroscopiques mesurables par l'expérience. En effet, grâce à la méthode de Monte Carlo, nous pouvons désormais calculer des grandeurs telles que la température, la pression ou la masse volumique d'un ensemble composé de molécules à partir des paramètres fondamentaux telles que tailles et masses des atomes ainsi que différentes interactions propres au système.

Il s'agit d'établir une suite de configurations de l'ensemble (appelé chaîne de Markov) [13] et une base statistique sur laquelle nous pouvons effectuer des moyennes. La réussite dépend de la rigueur employée pour construire un ensemble aussi représentatif que possible de l'espace complet des configurations. Ainsi, la difficulté de la méthode de Monte Carlo est de générer un algorithme capable d'atteindre toutes les configurations accessibles par le système, sans favoriser certaines de ces configurations par rapport aux autres.

L'hamiltonien  $H$  du système de  $N$  particules en interaction est donné par:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N)$$

$K(\mathbf{p}^N)$ : Energie cinétique totale du système en fonction des quantités de mouvement  $(\mathbf{p}^N)$ .

$U(\mathbf{r}^N)$ : Energie potentielle de l'interaction de toutes les particules en fonction de leurs positions  $(\mathbf{r}^N)$ .

La densité de probabilité dans l'espace des phases vaut:  $\rho = \exp(-\beta H)$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ : Facteur de Boltzmann.

$k_B$ : Constante de Boltzmann =  $1.3806504 \cdot 10^{-23}$  J/K

### I.7.5 Algorithme général de simulation

Un algorithme de simulation dit «séquentiel» offre une vision claire de la dynamique simulée. De manière générale, cet algorithme suivra la logique suivante:

**1<sup>ère</sup> étape:** Consiste en l'établissement des conditions initiales, une surface contenant  $N_o$  sites est créée sous forme d'un vecteur (simulation à une dimension) ou d'une matrice (simulation à deux dimensions), auquel nous associons à chaque élément  $R$  un ensemble de variables stochastiques  $n_a(R)$  représentatifs de la composition locale.

La position de chaque site est définie, ainsi que le nombre et la localisation de ses premiers voisins, en accord avec la géométrie de la surface simulée. Un recouvrement initial des sites est aussi effectué de manière à respecter une condition initiale, macroscopique ou microscopique donnée.

**2<sup>ème</sup> étape:** Un des sites de la surface est sélectionné au hasard à l'aide d'un entier généré de façon aléatoire, compris entre 1 et  $N_o$ .

**3<sup>ème</sup> étape:** Une probabilité locale,  $0 \leq p_i(R) \leq 1$  est alors calculée pour chacun des processus possibles, selon des règles spécifiques ou problèmes considérés et de sorte que:  $\sum_i p_i(R) = 1$ .

**4<sup>ème</sup> étape:** Un réel aléatoire, compris entre 0 et 1, est tiré de manière à sélectionner avec une probabilité  $P_i$ , le processus  $i$ .

**5<sup>ème</sup> étape:** Une fois le processus est choisi, la configuration du site et de son entourage sont analysés. Si ces configurations sont en accord avec les prescriptions microscopiques de l'étape élémentaire choisie, la composition de la surface est modifiée en conséquence. Dans le cas contraire, il ne se passe rien.

**6<sup>ème</sup> étape:** Quelque soit le résultat de cette dernière étape, le programme retourne à l'étape 2.

Ces opérations sont effectuées en boucle sur une durée que nous exprimerons en nombre de «pas de Monte Carlo» qui représentent le nombre de passages par l'étape 2. La simulation peut être effectuée une seule fois ou sur un certain nombre de réalisations définies comme le nombre de mises en l'état initial.

### I.7.6 Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis [18] consiste à générer, à partir d'une configuration de départ, de nouvelles configurations par la modification aléatoire des coordonnées d'une ou de plusieurs particules. La nouvelle configuration  $a_j$  ainsi formée, à partir de l'ancienne  $a_i$ , est acceptée selon la condition:

$$P_{Boltzmann}(a_i) P_{acc}(a_i \rightarrow a_j) = P_{Boltzmann}(a_j) P_{acc}(a_j \rightarrow a_i) \quad (1)$$

La condition (1) revient à dire que la réversibilité microscopique du système est respectée. En effet, le système qui passe de l'état «i» à l'état «j» peut revenir à tout moment à l'état «i», à condition que, les lois des probabilités soient respectées. Metropolis donne une méthode pour relier la probabilité de transition d'un état à un autre du système à leur densité de probabilité au sein de l'ensemble. Pour satisfaire à la condition (1), l'algorithme de Metropolis propose de prendre:

$$P_{acc}(a_i \rightarrow a_j) = \min[1, P_{Boltzmann}(a_i)/P_{Boltzmann}(a_j)]$$

Pratiquement, nous comparons le rapport des probabilités de Boltzmann ci-dessus à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Par conséquent, le déplacement de Monte Carlo est accepté uniquement si ce nombre est plus petit que le rapport considéré.

Nous remarquons que, lorsque les configurations ne sont pas générées aléatoirement, c'est à dire lorsque les déplacements de Monte Carlo, ou les 'pas', ne sont pas aléatoires, les probabilités de générer deux configurations successives ne sont pas égales. Le critère de Metropolis devient alors:

$$P_{acc}(a_i \rightarrow a_j) = \min[1, (P_{Boltzmann}(a_j) P_{gen}(a_j \rightarrow a_i)) / (P_{Boltzmann}(a_i) P_{gen}(a_i \rightarrow a_j))]$$

Dans la méthode de Monte Carlo, nous explorons uniquement l'espace des configurations, donc seulement une partie de l'espace des phases. En effet, l'espace des phases peut être séparé en deux sous-espaces, le premier dont les dimensions représentent les positions ( $r$ ), et le deuxième dont les dimensions sont les quantités de mouvement ( $p$ ).

Ce deuxième sous-espace qui représente la partie cinétique du système n'intervient pas dans les probabilités d'acceptation. Par conséquent, lorsque nous utilisons la méthode de Monte Carlo, nous effectuons uniquement le calcul de l'énergie potentielle.

## I.8 METHODE DE MONTE CARLO DANS LE CAS DE L'ADSORPTION

### GAZ-SOLIDE

#### I.8.1 Conditions aux limites périodiques

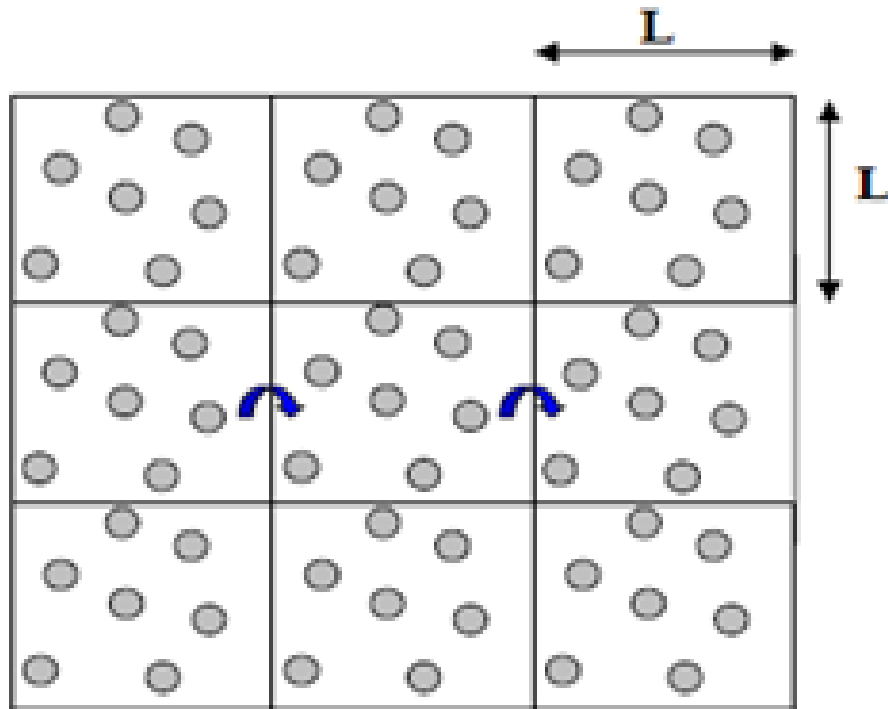
La simulation est réalisée dans un élément de volume appelé maille élémentaire, dans laquelle sont placées les molécules de gaz en présence de l'adsorbant, une fois les particules sont en mouvement, elles se déplacent dans la boîte et celles qui sont les plus proches des bords finissent par en sortir [1,16]. Donc il faut, soit imposer des contraintes aux surfaces, soit utiliser une méthode pour récupérer les transfuges.

C'est ce que nous réalisons avec les conditions périodiques, un artifice de calcul permettant d'éliminer les discontinuités aux surfaces en simulant un système infini.

L'application des conditions aux limites périodiques à cette boîte permet de supprimer les effets de bord. Pour expliquer cette propriété dans les calculs de Monte Carlo, supposons une boîte de simulation carrée de côté  $L$  (Figure 2), et entourée de carrés semblables, soit 8 carrés, chaque molécule de la boîte ayant une image translaturée de « $\pm L$ » dans les deux directions. Au total, il y aura 9 cellules.

Au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images dans les 8 cubes périphériques se déplacent exactement de la même manière.

Ainsi, lorsqu'une particule quitte la boîte, une particule image rentre simultanément par la face opposée. Les conditions périodiques sont les mêmes pour les cellules image que pour la boîte centrale [1].



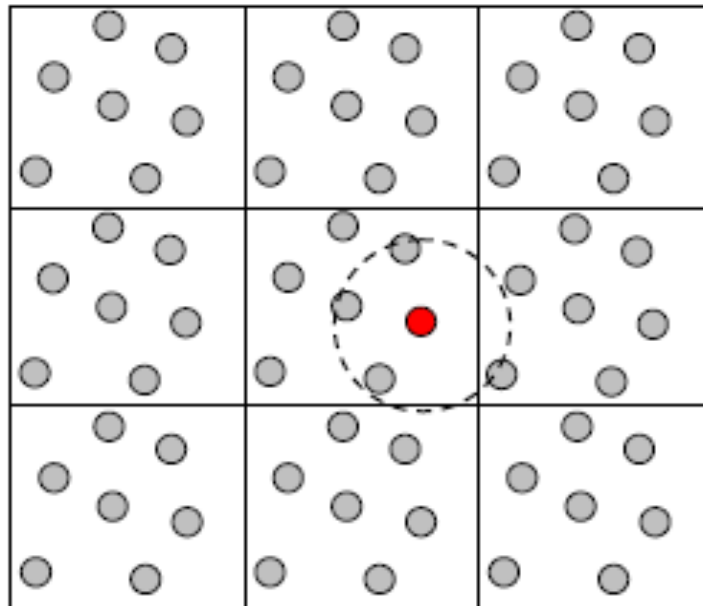
**Figure 2:** Schéma en deux dimensions représentant les conditions aux limites périodiques.

Chaque particule de la cellule centrale interagit avec toutes les autres cellules du réseau périodique. Cependant, pour ne pas allonger inutilement les calculs, nous ne prenons en compte que les interactions entre particules éloignées de moins d'une certaine distance déterminée selon une convention appelée: «convention de troncature sphérique».

### I.8.2 Convention de troncature sphérique

Elle consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon « $r_t$ » (en deux dimensions, la sphère est schématisée par un cercle sur la Figure 3) sur chacune des molécules, et à ne prendre en considération que les molécules ou images situées à l'intérieur de cette sphère.

Typiquement, « $r_t$ » est choisi de l'ordre de « $L/2$ » ou inférieur, ce qui correspond à environ trois diamètres moléculaires; au delà de cette distance, les interactions sont pratiquement nulles [1].



**Figure 3:** Convention de la troncature sphérique

### I.8.3 Détails d'une simulation

Pour une simulation de type gaz-solide, une séquence de configurations de molécules de gaz est générée par des changements d'états successifs aléatoires (nombre et position de la molécule de gaz). Toutes les configurations ne sont pas acceptées, la décision d'accepter ou de rejeter une configuration est prise de manière à ce que l'espace

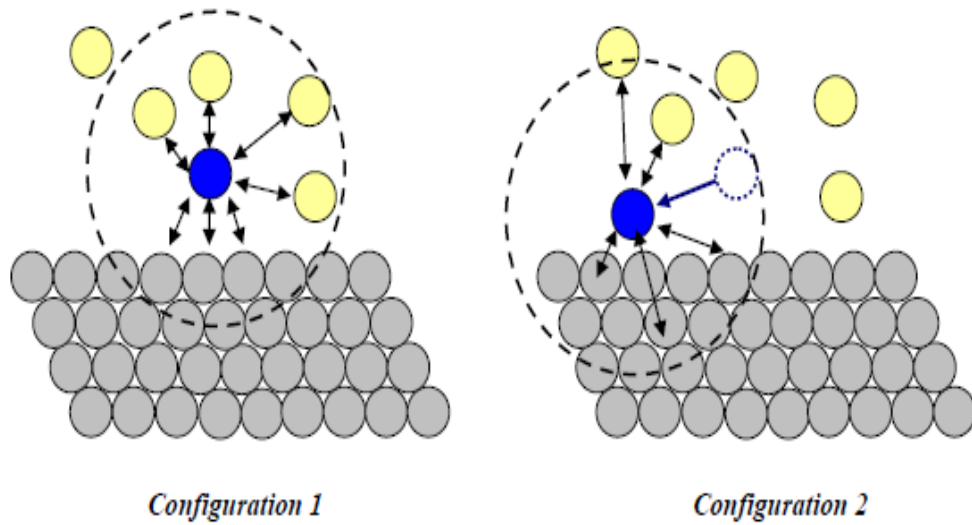
des configurations soit échantillonné selon la densité de probabilité de Boltzmann, définie par:

$$\rho = \exp\left(-\frac{U_N}{k_B T}\right)$$

Partant d'une configuration initiale donnée, la méthode consiste à changer pas à pas les coordonnées des N molécules de la maille, en produisant de petits déplacements obtenus en ajoutant à leurs coordonnées de petits incréments choisis au hasard. Ces déplacements doivent satisfaire à deux conditions:

- L'espace disponible pour chaque molécule doit être complètement exploré.
- Deux molécules voisines doivent se déplacer sans se chevaucher.

Ayant créé un déplacement élémentaire de la configuration (1) vers la configuration (2), selon la figure suivante:



nous calculons la variation d'énergie produite par cet essai par rapport à la configuration antérieure:

$$\Delta U_N = U_N(2) - U_N(1)$$

Il n'est pas nécessaire de calculer chaque fois toutes les interactions dans le système, il suffit de calculer, pour la molécule choisie, les interactions à l'intérieur de sa sphère de troncature [1]. La différence d'énergie ( $\Delta U_N$ ) est ensuite utilisée comme critère d'acceptation ou de rejet de la nouvelle configuration.

- Si le déplacement ne modifie pas l'énergie ou la diminue, il est accepté et nous recommençons l'opération à partir de cette nouvelle configuration.
- Si l'énergie augmente, la nouvelle configuration n'est acceptée que dans une proportion de cas déterminée par le rapport des probabilités  $P_1$  et  $P_2$ , soit:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\exp(-\beta U_N(2))}{\exp(-\beta U_N(1))} = \exp(-\beta \Delta U_N)$$

Pour obtenir cette proportion dans les déplacements du deuxième type (augmentation d'énergie), nous choisissons au hasard un nombre  $R$  dans une

distribution aléatoire de valeurs sur l'intervalle  $[0,1]$  et les nouvelles configurations ne sont acceptées que si:

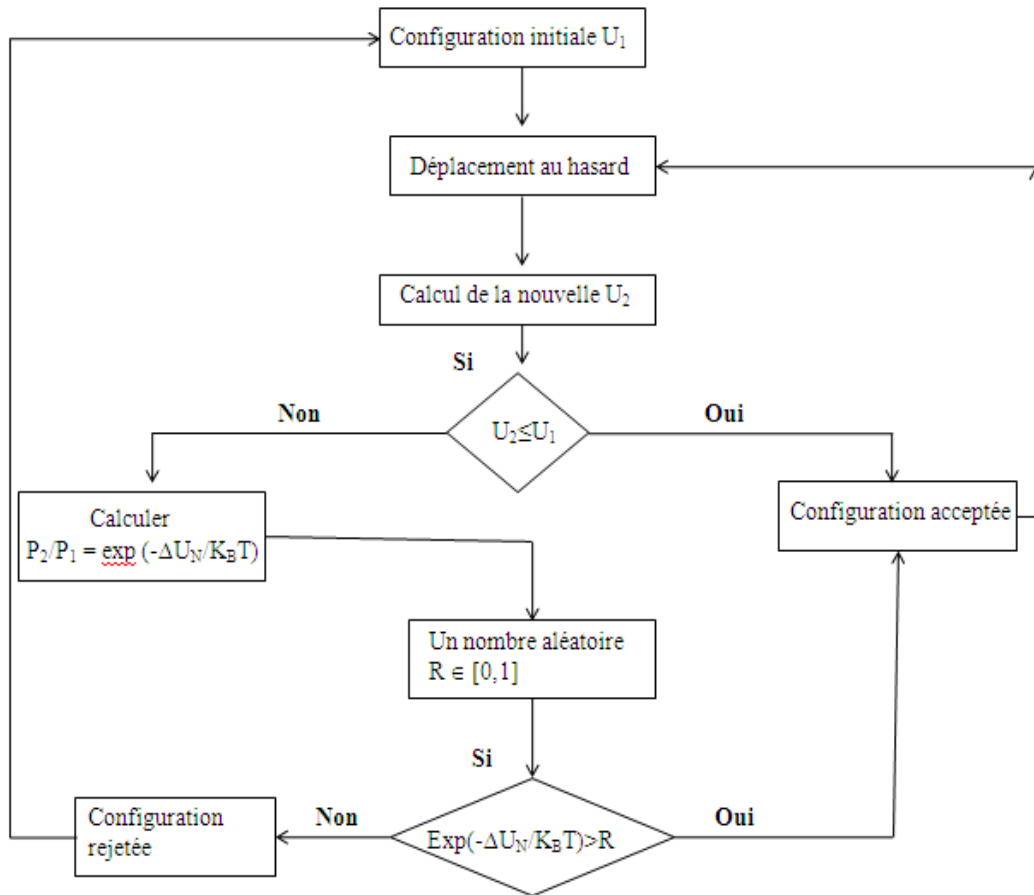
$$\exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) > R$$

Dans le cas contraire, nous retournons à la configuration de départ, puis nous poursuivons l'échantillonnage avec un nouvel essai.

En résumé, nous créons ainsi une chaîne de configurations de type Markovien (le résultat de chaque essai ne dépend pas du résultat de l'essai précédent) avec une probabilité de chaque configuration toujours proportionnelle à son facteur de Boltzmann.

## I.8.4 Schéma du principe de la méthode de Monte Carlo [1]

L'organigramme suivant montre le principe de la méthode de Monte Carlo:



**Figure 4:** Schéma du principe de la méthode de Monte Carlo

R est une variable aléatoire telle que:  $0 \leq R \leq 1$ .

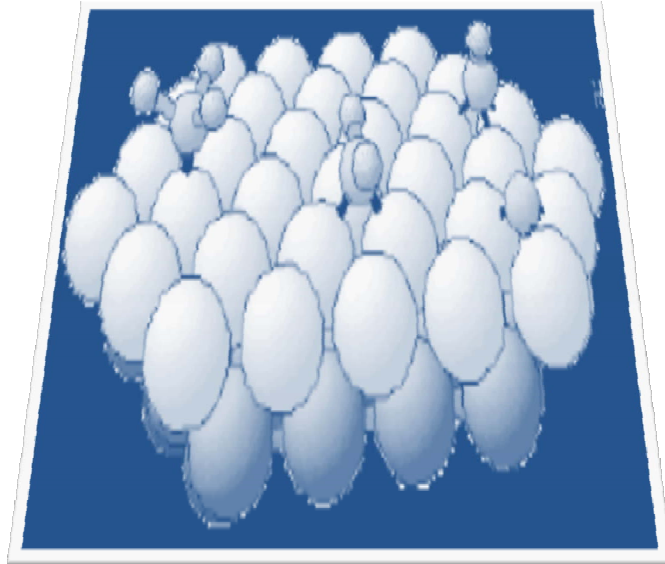
$U_1$  et  $U_2$  sont les énergies de la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> configuration, successivement.



## REFERENCES

- [1] A.Gerschel, Liaisons Intermoléculaires les Forces en Jeu dans la Matière Condensée, CNRS, Paris, (1995).
- [2] R.M. Niemien, A.P.J. Jansen, Appl. Cata. A., **160** (1997) 99.
- [3] D.P.Landau, K.Binder, A guide to Monte Carlo simulation in statistical physics, Cambridge, (2000).
- [4] N.B.Liberati, F.Martini, M. Piccardi, E.Platten, Math. Comp., **77** (2008) 45.
- [5] G.Loeper, O.Pironneau, C.R.Acad., Sci. Paris, Ser. I., **347** (2009) 559.
- [6] J.N.Roux, F.Chevoir, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, **254** (2005) 109.
- [7] D.I.Ketcheson, C.B.Macdonald, S.Gottlieb, App. Num. Math, **59** (2009) 373.
- [8] L.J.Broadbelt, R.Q.Snurr, Appl. Cata. A: General **200** (2000) 23.
- [9] I.M.Sobol, A primer of the Monte Carlo method, CRC Inc., New York, (1994).
- [10] I.Buvat, D.Lazaro, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **569** (2006) 323.
- [11] R. Boel, L. Mihaylova, Transportation Research Part B, **40** (2006) 319.
- [12] R.Y.Rubinstein, Simulation and the Monte Carlo method, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1981).
- [13] C.Bowen, D.L.Hunter, N.Jan, J. Stat. Phys., **69** (1992) 1100.
- [14] Z.Zheng, R.M.Stephens, R.D.Braatz, R.C.Alkire, L.R.Petzold, J.Comp. Phys., **227** (2008) 5184.
- [15] R.P.Gardner, L.Liu, Appl. Rad. Isot., **53** (2000) 837.
- [16] M.Hayoun, Ecole simulation numérique en matière condensée, Jussieu, Paris, (2002).
- [17] A.P.J.Jansen, Comp. Phys. Comm., **86** (1995) 1.
- [18] M.A.Slasli, Thèse de doctorat en chimie Physique, Université de Neuchâtel, décembre (2002).

***CHAPITRE II***  
***CATALYSE HETEROGENE***

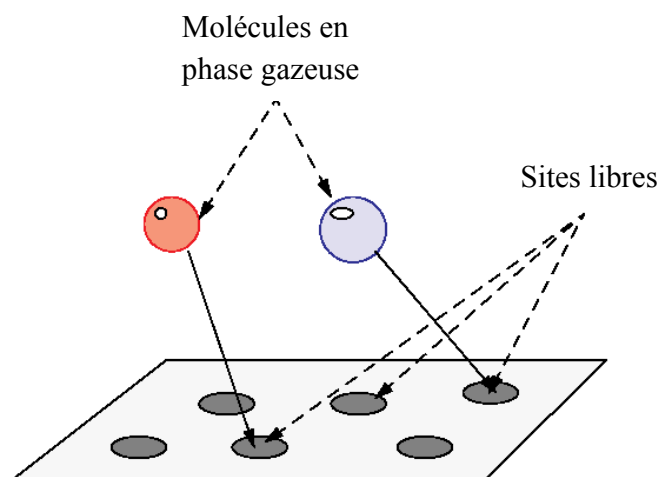


Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités importantes de gaz. En 1777, Fantana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi, était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [1]. La même année, Scheel a noté que l'air qui se dégage du même charbon, lorsque nous le chauffons, pouvait être piégé à nouveau en refroidissant le solide [1]. En 1881, le terme «d'adsorption» est apparu, utilisé par Kayser, pour décrire le phénomène de la condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme «d'absorption» qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [1].

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules d'une phase liquide ou solide sont fixées par un solide, lors d'un contact. Elle a été l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques, vu son intérêt dans la vie courante.

## II.1 PRINCIPE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ SUR UN SOLIDE

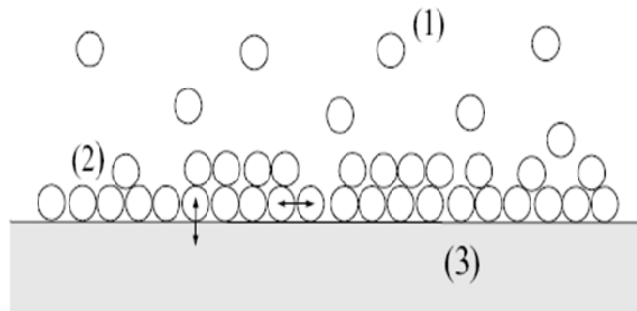
L'adsorption rend compte de la fixation des molécules de gaz (espèces adsorbées (adsorbat) ou adsorbables) à la surface d'un solide (adsorbant), (Figure 5), sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés (gaz-solide).



**Figure 5:** Principe schématique du phénomène d'adsorption.

Ce phénomène met en jeu deux types d'interactions (Figure 6):

- Interaction adsorbat-adsorbant: entre le solide et les molécules adsorbées.
- Interaction adsorbat-adsorbat: entre les différentes molécules adsorbées.



**Figure 6** : Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

(1) : molécules de gaz adsorbables.

(2) : Molécules physisorbées (adsorbat).

(3) : Solide (adsorbant).

↕ : Interaction adsorbant-adsorbat.

↔ : Interaction adsorbat-adsorbat.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de: chimique (chimisorption), ou physique (physisorption).

### II.1.1 Adsorption physique (physisorption)

Les molécules provenant de la phase diluée (gazeuse) sont fixées à la surface (solide), pour un temps plus ou moins long, par des forces de Van der Waals (VdW). Il en résulte que l'état électronique de la molécule adsorbée est peu modifié du fait que l'adsorption met en jeu des liaisons faibles. L'adsorption physique repose sur le potentiel

de paire  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identiques ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$  par:

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F(r)dr$$

Ces forces mises en jeu se résument en:

- **Forces de dispersion de London:** Qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés.
- **Forces de Keesom:** Qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents.
- **Forces d'induction de Debye:** Qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent.
- **Forces de répulsion:** Qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation des liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

### II.1.2 Adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kcal/mol. La chimisorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé.

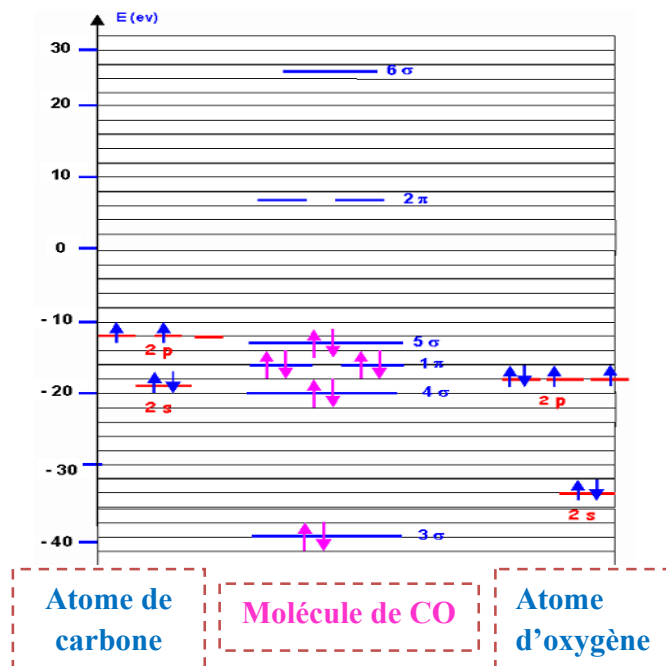
Nous pouvons envisager différents types de liaisons, soit:

- **Une liaison ionique:** dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- **Une liaison covalente:** qui se manifeste par une mise en commun d'électrons.

Nous pouvons diviser la chimisorption en deux familles: l'adsorption non dissociative et l'adsorption dissociative.

**a. Adsorption non dissociative**

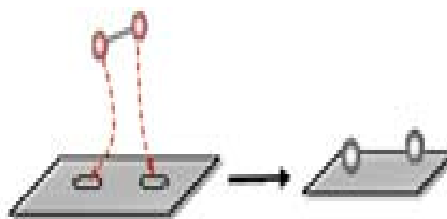
Lorsqu'une molécule s'approche d'une surface, ses états électroniques vont interagir avec ceux de la surface. Les niveaux d'énergies des orbitales moléculaires «incidentes» vont s'élargir et s'abaisser. Par exemple la molécule de CO s'adsorbe généralement bien, sur les métaux. La Figure 7 illustre les niveaux énergétiques de CO.



**Figure 7:** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de CO.

**b. Adsorption dissociative**

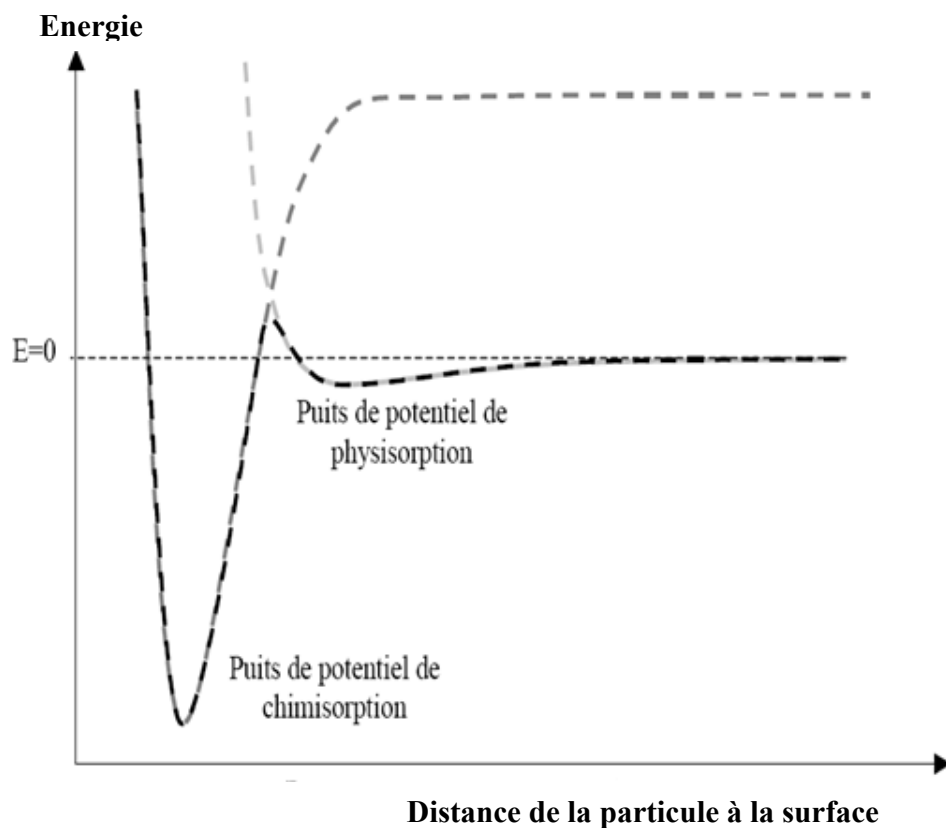
Si les transferts d'électrons dans les orbitales anti-liantes d'une molécule sont très importants, ils affaiblissent sa cohésion. La molécule va se dissocier au profit de la création de liaison atome-surface, la Figure 8 représente l'adsorption dissociative.



**Figure 8:** Adsorption dissociative

### II.1.3 Comparaison entre les caractéristiques d'adsorption physique et chimique

Les deux formes d'adsorption (physique et chimique) peuvent être distinguées expérimentalement sur la base de plusieurs critères: La nature de liaison, vitesse de la réaction,..., etc. Le Tableau II et la Figure 9 ci-dessous illustrent la différence entre les deux types d'adsorption.



**Figure 9 :** Diagramme énergétique de la chimisorption et de la physisorption.

Tableau II: Différence entre les deux types d'adsorption [2].

<b>Caractéristiques</b>	<b>Physisorption</b>	<b>Chimisorption</b>
<b>Spécificité</b>	Non spécifique	Spécifique
<b>Réversibilité</b>	Réversible non dissociative	Non réversible, souvent dissociative
<b>Nature de la liaison gaz-solide</b>	Physique de type Van der Waals	Chimique de type covalent
<b>Température du processus</b>	Relativement faible, voisine ou inférieure au point de condensation du gaz	Relativement élevée
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Reliée à des facteurs telles que la masse moléculaire et la Polarité, 5-40KJ/mol	Reliée à la force de la liaison chimique, 40-800KJ/mol
<b>Recouvrement</b>	Multicouche	Monocouche
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Très rapide	Très variable

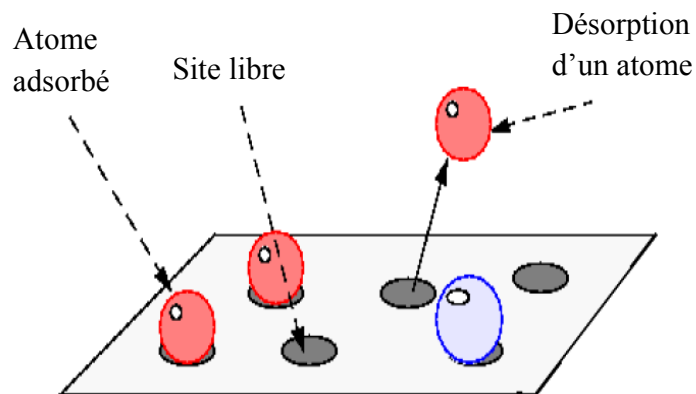
## II.2 DESORPTION

Les particules adsorbées peuvent se libérer de la surface. La désorption est le processus inversé de l'adsorption, donc nous allons chercher à casser les liaisons chimiques avec la surface en apportant à l'espèce adsorbée suffisamment d'énergie pour atteindre le niveau d'énergie zéro ou bien franchir la barrière d'activation si elle existe.

Le taux de désorption  $\tau$  s'exprime souvent par une loi d'Arrhenius [3] de la forme suivante:

$$\tau = A \exp\left(\frac{-E_{des}}{K_B T_s}\right)$$

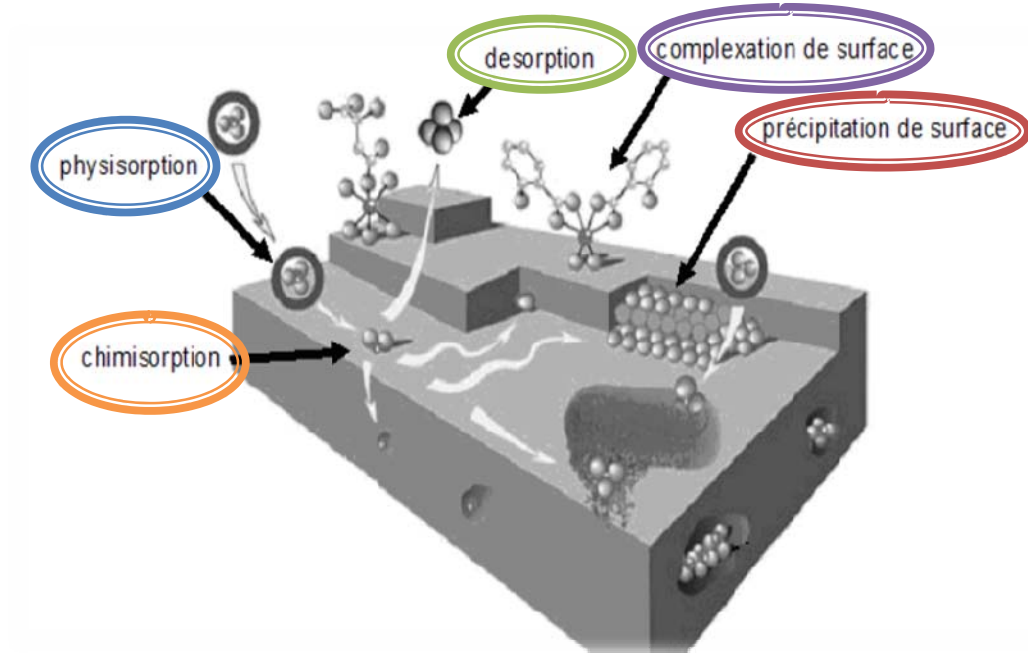
Il y a deux types de désorption possibles: La désorption spontanée des atomes et des molécules due à la température élevée et la désorption des molécules, à la suite d'une réaction. La Figure 10 illustre ce phénomène de désorption.



**Figure 10:** Principe schématique du phénomène de désorption.

### II.3 INTRODUCTION A LA CATALYSE HETEROGENE

La figure suivante montre les différents phénomènes qui se déroulent à la surface d'un catalyseur:



**Figure 11:** Différents phénomènes de surface.

La catalyse [4,5] n'est pas un processus inventé par l'homme, mais un phénomène naturel que celui-ci met bien du temps à découvrir. Le terme exact de la catalyse n'est introduit qu'en 1836 par Jöns Jacob Berzelius [6].

Les premières descriptions peuvent être attribuées à Humphry Davy dès 1815 [6], où il étudie l'oxydation du méthane ( $\text{CH}_4$ ) en présence de platine (Pt), dans le but de mettre au point une lampe de détection des gaz inflammables. Les expériences menées successivement par Davy, son assistant Michael Faraday, ainsi que par Johann Wolfgang Dobereiner, entre autres, confirment que certaines substances peuvent, par leur simple présence, enclencher des processus chimiques autrement inactifs [6].



**Figure 12:** J.J. Berzelius (1779-1848) et J.W. Dobereiner (1780-1849)

Il apparait dès cette époque, que cet effet catalytique peut être subdivisé en deux classes distinctes: La catalyse homogène et la catalyse hétérogène [7,8].

Nous parlons de catalyse homogène lorsque le catalyseur est de même phase que les réactifs et les produits, et de catalyse hétérogène dans le cas contraire.

Irwin Langmuir [9] introduit dans les années 1920, l'idée que les molécules environnant le catalyseur peuvent s'y fixer et voir ainsi leur nature chimique et donc leur réactivité: c'est le phénomène d'adsorption. Sur cette base, il construit avec Cyril Normann Hinshelwood [10] les fondements de la cinétique chimique sur le catalyseur.



**Figure 13:** Irwin Langmuir (1881-1957) et Cyril Normann Hinshelwood (1897-1967)

A partir de 1925 [6], il devient clair que, l'adsorption et les réactions qui s'ensuivent sur la surface, se déroulent en certains emplacements spécifiques de celle-ci, nommés « *sites actifs* ».

## II.4 PRINCIPE DE LA CATALYSE HETEROGENE

La catalyse hétérogène [4,11] s'appelle ainsi, quand le catalyseur et les réactifs ne sont pas sous la même phase. L'immense majorité des cas de catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant alors gazeux et/ou liquides. Par exemple, l'oxydation du monoxyde de carbone CO (gaz) par l'oxygène de l'air O<sub>2</sub> (gaz) en CO<sub>2</sub> sur un catalyseur en Platine Pt (solide) [11] ou l'hydrogénation du benzène (liquide) par l'hydrogène (gaz) en cyclohexane (liquide) sur Nickel (solide).

L'avantage de ce type de catalyse (hétérogène) qui concerne 80% des procédés industriels catalysés, est la grande facilité de séparation du catalyseur des produits et réactifs.

### II.4.1 Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique capable d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement permise. Plus précisément, il doit augmenter la vitesse d'une réaction de manière sélective, si plusieurs réactions sont possibles. Il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associé aux réactifs, sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de la concentration du catalyseur ou du nombre de sites actifs qu'il présente.

### II.4.2 Avantages de la catalyse hétérogène

Le plus souvent, le catalyseur est solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène:

- ❖ Par nature, le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.

- ❖ En tant que solide, il est généralement de manipulation aisée et moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.).
- ❖ La possibilité de travailler avec des réactifs et produits gazeux permet de mettre en œuvre des transformations difficiles demandant des conditions en termes de pression et/ou de température.

### II.4.3 Déroulement d'une réaction de la catalyse hétérogène

La réaction de la catalyse hétérogène a lieu à la surface du catalyseur, par l'intermédiaire de ses atomes de surface. Elle se décompose généralement en cinq étapes:

- 1- La diffusion des réactifs vers la surface.
- 2- L'adsorption des réactifs.
- 3- La réaction chimique à la surface du solide.
- 4- La désorption des produits.
- 5- La diffusion des produits hors de la surface.

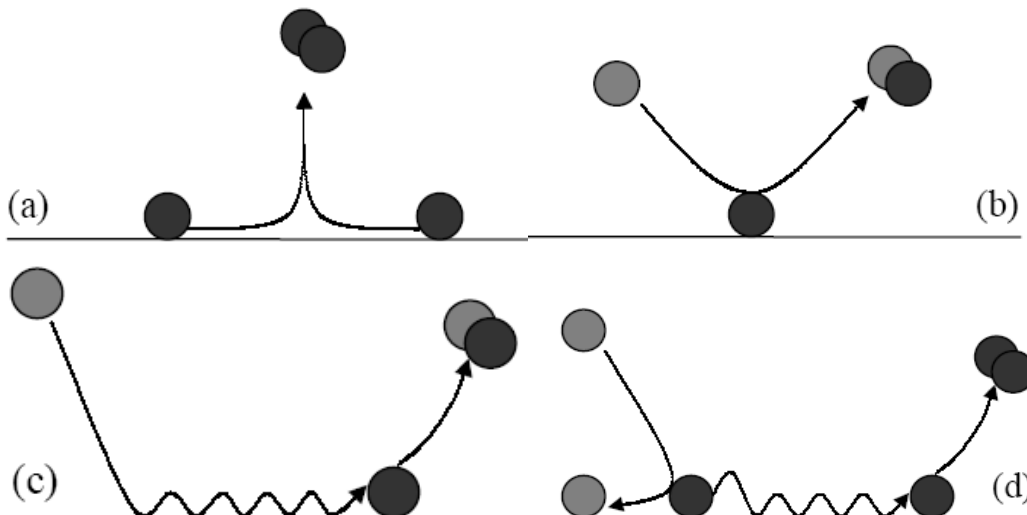
La très grande majorité des transformations se fait en réacteur ouvert c'est-à-dire que le catalyseur est fixé au milieu du réacteur, et les réactifs gazeux ou liquides circulent à un débit donné. L'étude cinétique d'une transformation, impose de travailler en l'absence de limitations diffusionnelles, de sorte que la vitesse étudiée soit bien celle de la réaction chimique qui se déroule à la surface et non celle du transport des réactifs.

### II.4.4. Modèles cinétiques en catalyse hétérogène

Lors d'une expérience gaz-solide, l'adsorption et la désorption sont des phénomènes qui ont lieu simultanément. Lorsque le taux de recouvrement de la surface par les espèces adsorbées devient non négligeable, l'interaction entre particules incidentes et adsorbées doit être prise en compte.

La désorption induite résultante est intéressante à étudier puisqu'elle permet d'atteindre les mécanismes de réactions de surface mis en jeu, qui sont particulièrement

importants dans le domaine de la catalyse. Quatre grands modèles cinétiques peuvent être discernés, la Figure 14 schématise ces différents processus.



**Figure 14:** Illustration des modèles cinétiques (a) de Langmuir-Hinshelwood, (b) d'Eley-Rideal, (c) de Harris-Kasemo ou d'atome chaud, (d) de désorption induite par collision.

#### a. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [6,12-19,21] qui permet de formaliser la réaction de plusieurs molécules gazeuses après adsorption sur une surface de catalyseur. Il s'appuie pour cela sur l'isotherme de Langmuir [9], qui permet d'évaluer simplement le taux d'occupation des sites de surface du catalyseur par une espèce chimique en fonction de la pression partielle de cette dernière.

#### b. Modèle cinétique d'Eley-Rideal (E-R)

Une réaction de surface ne nécessite pas que toutes les espèces réagissantes soient adsorbées en surface; Une particule vient de la phase gazeuse peut entrer en collision avec un adsorbat et réagir directement avec celui-ci pour générer un produit qui s'échappe instantanément de la surface. Ce mécanisme est appelé mécanisme d'Eley-Rideal (E-R) [17,21].

**c. Modèle cinétique de Harris-Kasemo ou d'atome chaud**

Les deux mécanismes précédemment évoqués sont en fait des cas extrêmes de réactions d'un point de vue de l'accommodation des réactants à la surface. Le processus intermédiaire est celui de l'atome chaud, ou mécanisme de Harris-Kasemo [19], dans lequel on considère que l'un des réactifs est parfaitement adsorbé alors que l'autre est partiellement accommodé à la surface. L'interaction d'un hydrogène atomique incident avec une surface hydrogénée est un parfait modèle pour ce type de réaction puisque cet atome est très réactif et échange de l'énergie plutôt avec les hydrogènes, adsorbés qu'avec la surface.

**d. Modèle cinétique de désorption induite par collision**

Un dernier modèle existe, est celui de la désorption induite par collision. Il s'agit du cas où la particule incidente va entrer en collision avec une espèce adsorbée et lui communiquer une part de son énergie [20]. Cet adsorbat excité va pouvoir se recombiner avec un autre adsorbat pour former une molécule désorbante de la surface.

**II.4.5 Isothermes d'adsorption**

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un catalyseur donné dépend de la température  $T$ , de la pression  $P$ , et de la nature du gaz et du solide.

Pour un système particulier, à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

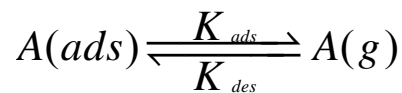
**II.4.6 Isotherme d'adsorption de Langmuir**

Le problème considéré dans le cadre de l'isotherme de Langmuir est le suivant: Donnons nous une espèce chimique  $A$ , dispersée dans une phase gazeuse supposée parfaite, avec la pression partielle  $P_A$ . Cherchons à évaluer le taux d'occupation  $\theta_A$ , des sites situés à la surface du catalyseur, par l'espèce chimique  $A$ .

Pour effectuer cette estimation, plusieurs hypothèses ont été proposées:

- ❖ La surface du solide présente un nombre fini de sites d'adsorption.  
A l'équilibre, une fraction  $\theta$  des sites est occupée et une fraction  $(1-\theta)$  est libre.
- ❖ Une seule molécule peut être adsorbée sur chaque site.
- ❖ L'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de couverture  $\theta$  de la surface.
- ❖ Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

A partir de ces hypothèses, nous pouvons élaborer un modèle cinétique:



$A(g)$  Molécule gazeuse qui se fixe à la surface du catalyseur.

$A(ads)$  Molécule adsorbée.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est obtenue en formulant que, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales.

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface disponible et au nombre de molécules incidentes:

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) p_A \quad (1)$$

La vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction des sites occupés, c'est-à-dire, à la fraction de surface recouverte:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (2)$$

L'équilibre dynamique est réalisé quand ces deux vitesses ( $V_{ads}, V_{des}$ ) sont égales:

$$K_{ads}(1 - \theta) p_A = K_{des} \theta \quad (3)$$

Nous posons:  $K_A = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$

$$K_A = \frac{\theta}{(1 - \theta) p_A} \quad (4)$$

L'expression de la dérivée de  $\theta_A$  de la loi de Van't Hoff, considérant qu'il s'agit d'un acte élémentaire, s'écrit comme suit:

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{ads} P_A (1 - \theta_A) - K_{des} \theta_A \quad (5)$$

A l'équilibre, la valeur de  $\theta_A$  est constante; nous obtiendrons alors l'équation de l'isotherme de Langmuir représentée par la Figure 15:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (6)$$

Les atomes qui peuplent la surface peuvent alors interagir, soit avec des atomes provenant de la phase gazeuse, soit avec des atomes précédemment adsorbés sur la surface.

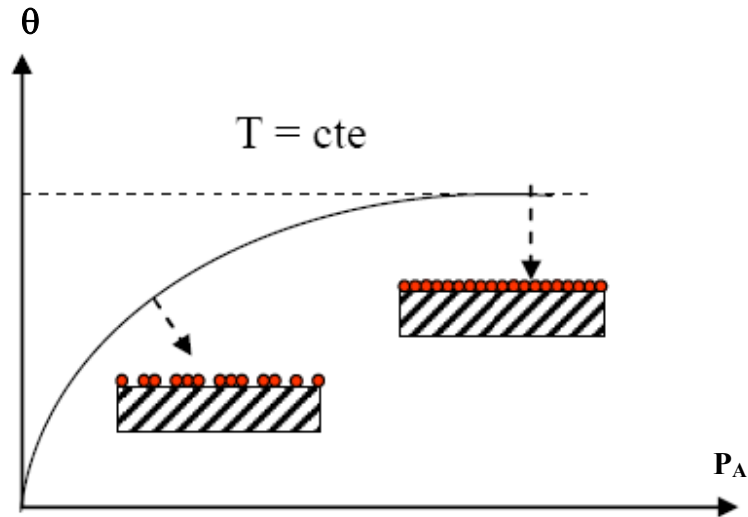
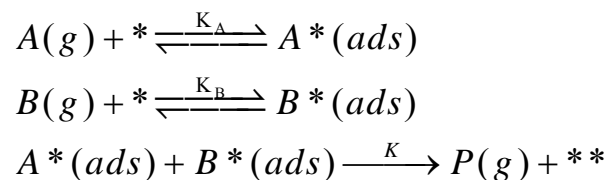


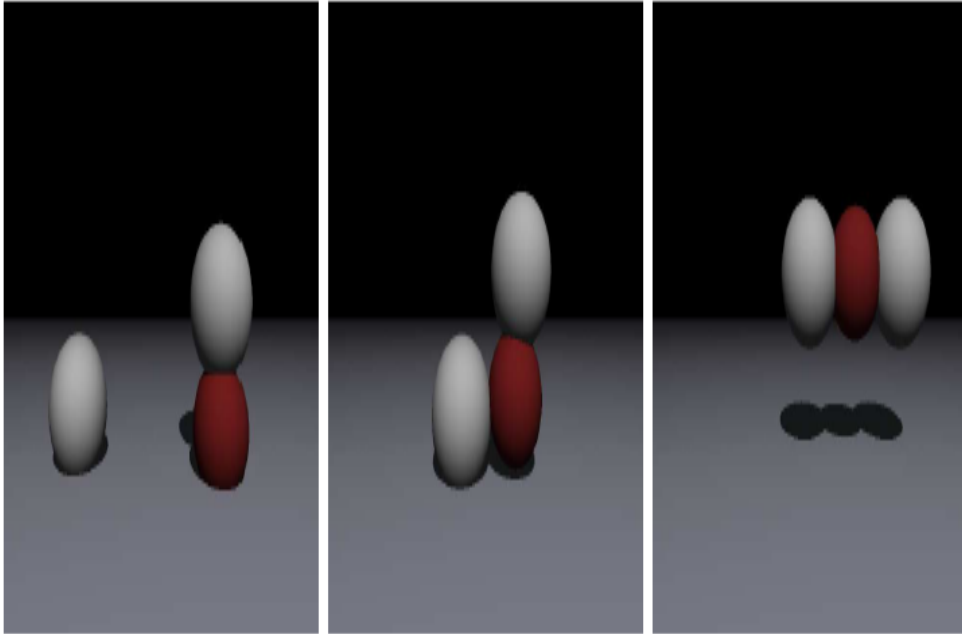
Figure 15: Représentation de l'isotherme de Langmuir.

#### II.4.7 Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood [6,12-19] décrit de manière simple les réactions de catalyse hétérogène: deux molécules A et B en phase gazeuse sont adsorbées à la surface du catalyseur, et réagissent entre elles. Le produit est ensuite désorbé (Figure 16).

Ces hypothèses de travail sont celles de l'isotherme de Langmuir, auxquelles s'ajoute une hypothèse sur la réaction. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood se présentera comme suit:





**Figure 16:** Schéma réactionnel du processus Langmuir-Hinshelwood (L-H).



## REFERENCES

- [1] J.Lynch, Analyse Physico-Chimique Des Catalyseurs Industriels, TECHNIP (2001).
- [2] R.A.Sheldon, I.Arends, U.Hanefeld, Green Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH, (2007).
- [3] C.Godart, M.V.Salvetti, J.A.Désidéri, Catalyse Hétérogène pour les Ecoulements Hypersoniques, Institut National de Recherche en Informatique et en Automatique, Sophia Antipolis, rapport de recherche, Novembre 1996.
- [4] L.J.Broadbelt, R.Q.Snurr, Appl. Cat. A., **200** (2000) 23.
- [5] J.C.Vedrine, Rev. Phys., **16** (1981) 373.
- [6] Y.D.Decker, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Libre de Bruxelles, Décembre 2005.
- [7] M.M.Oliveira, R. Dickman, Physica A., **343** (2004) 525.
- [8] A.P.J.Jansen, J.J. Lukkien, Catalysis Today, **53** (1999) 259.
- [9] I.Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., **40** (1918) 1361.
- [10] K.M.Khan, E.V. Albano, Chemical Physics, **276** (2002) 129.
- [11] E.Gallei, E.Schwab, Catalysis Today, **51** (1999) 535.
- [12] W.L.Winterbottom, Surf. Sci., **36** (1973) 205.
- [13] I.Sinha, A.K.Mukherjee, Physica A, **389** (2010) 3128.
- [14] J.Cortes, E.Valencia, Phys. Rev. E, **68** (2003) 16111.
- [15] R.M.Ziff, E.Gulari, Y. Barshad, Phys. Rev., **56** (1986) 2553.
- [16] R.M.Ziff, K.Fichthorn, E. Gulari, J. Phys., **24** (1991) 3729.
- [17] E.V.Albano, M.A.Munoz, Phys. Rev. E, **63** (2001) 31104.
- [18] E.V. Albano, Appl. J. Phys., **55** (1992) 227.
- [19] J.Harris, B.Kasemo, Surf. Sci, **105** (1981) 281.
- [20] R.Bisson, Thèse de Doctorat en Sciences Physiques, Ecole polytechnique Palaiseau, Septembre 2004.
- [21] V.M.Pinchuk, E.S.Kotlyarova, N.V.Parkhomenko, P.N.Tsybulev, Journal of Structural Chemistry, **37** (1996) 628.

***CHAPITRE III***  
***THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE***

La thermodynamique statistique [1] est une généralisation de la mécanique statistique. Elle s'applique à la plupart des systèmes que l'on rencontre en chimie, physique et en biologie.

La thermodynamique statistique est utilisée en particulier dans la physique des matériaux en raison du grand nombre de particules qui interagissent entre elles. C'est ce que nous appelons le problème à N corps.

Avec la thermodynamique statistique, nous pouvons connaître les principes, les hypothèses et les théories qui permettent de mieux comprendre les modèles macroscopiques et leurs limites ainsi que l'intérêt et le potentiel de la simulation.

### III.1 MOYENNE

#### III.1.1. La moyenne temporelle

Les valeurs des propriétés macroscopiques que nous mesurons (par exemple la pression), sont des moyennes temporelles d'un très grand nombre d'état dégénérés du système.

Formalisons ce concept, en désignant par « $\Gamma$ » une configuration particulière du système étudié à un instant donné, et en supposant que nous pouvons écrire la valeur instantanée de la propriété « $M$ » comme une fonction « $M(\Gamma)$ ».

Etant donné, que le système évolue pendant le moment de la mesure, la valeur « $M$ » change et la valeur macroscopique de la propriété « $M_{obs}$ » observée expérimentalement est égale à la moyenne temporelle de « $M(\Gamma)$ » prise sur un long intervalle de temps:

$$M_{obs} = \langle M \rangle_{\text{temps}} = \langle M(\Gamma(t)) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} (1/\tau) \int_0^{\tau} M(\Gamma(t)) dt$$

$\tau$  : temps d'observation.

#### III.1.2. La moyenne d'ensemble

Boltzmann et Gibbs [2] dans les années 1880, ont proposé une nouvelle approche du problème de calcul de la valeur moyenne d'une grandeur physique.

A cause de la complexité de l'évolution, en fonction du temps, de la propriété thermodynamique  $M(\Gamma(t))$ , Gibbs a suggéré de remplacer la moyenne temporelle par une moyenne sur un ensemble statistique de configurations. Ces dernières, qui sont des ensembles de position et de moment de constituants du système, sont distribuées selon une densité de probabilité  $\rho$  qui représente le système à un moment donné.

Boltzmann a quantifié cette densité en simulant que la probabilité de trouver un système microscopique ou macroscopique, en équilibre, à une température  $T$ , dans une configuration  $i$  d'énergie  $U_i$  est donnée par la relation:

$$\rho = \exp(-\beta U_i)$$

### III.2 NOTION D'ENSEMBLE STATISTIQUE

Un ensemble statistique [3] est une collection virtuelle d'un nombre  $A$ , très grand, de systèmes construits de façon à être la réplique au niveau thermodynamique du système étudié.

Soit un système quelconque; son état thermodynamique peut être décrit à l'échelle macroscopique par quelques propriétés macroscopiques, comme la pression, mais à l'échelle microscopique, une description aussi simple est impossible à cause du grand nombre d'états quantiques ayant les mêmes propriétés macroscopiques fixées.

Grace aux travaux de Maxwell, Boltzmann et en particulier ceux de Gibbs qui est le premier à avoir introduit la notion d'ensemble statistique, nous énonçons le postulat n°1 suivant:

*« Afin de calculer la valeur de n'importe quelle propriété thermodynamique mécanique (par exemple la pression), on calcule sa valeur dans des états quantiques en cohérence avec quelques paramètres nécessaires pour spécifier le système au sens macroscopique et on fait la moyenne en attribuant le même poids à chaque état quantique possible » [4].*

### III.2.1 Types d'ensembles statistiques

Tout système étudié en mécanique statistique doit être dans un ensemble statistique afin d'appliquer le postulat n°1. Quatre ensembles statistiques ont été nommés:

- a. L'ensemble micro-canonique  $(N, V, E)$ .
- b. L'ensemble canonique  $(N, V, T)$ .
- c. L'ensemble isobare-isotherme  $(N, P, T)$ .
- d. L'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$ .

Dans les notations  $(N, V, E)$ ,  $(N, V, T)$ ,  $(N, P, T)$  et  $(\mu, V, T)$ , les grandeurs considérées  $(N, V, E, T, P, \text{ et/ou } \mu)$  sont constantes pour chacune des configurations du système.

#### a. L'ensemble canonique $(N, V, T)$

Considérons un système expérimental ayant comme variables thermodynamiques indépendantes:  $N$ ,  $V$  et  $T$ . Nous pouvons construire l'ensemble statistique d'un tel système de la manière suivante: Nous enfermons chaque configuration dans un volume  $V$  par des parois conductrices de chaleur mais imperméables au passage des molécules dont le nombre  $N$  reste constant. L'ensemble est ensuite placé dans un bain thermostaté, à température  $T$  qui devient celle de toutes les configurations à l'équilibre. Puis, l'ensemble statistique de configurations  $A$  est intégralement entouré d'une isolation thermique qui le place comme un système isolé de volume  $V_A$ , de nombre de molécules  $N_A$  et d'une énergie totale  $E$ .

#### b. L'ensemble micro-canonique $(N, V, E)$

Soit un système de volume  $V$ , contenant  $N$  molécules d'un même constituant et ayant une énergie  $E$ . L'ensemble correspondant aux configurations  $A$ , aura un volume total  $V_A$ , contiendra  $N_A$  molécules et aura pour énergie totale  $E_A$ . Bien que toutes les configurations de l'ensemble soient identiques du point de vue de la thermodynamique macroscopique  $(N, V, E)$ , elles ne le sont pas à l'échelle moléculaire. L'ensemble  $(N, V, E)$  est appelé l'ensemble microcanonique et il est utile pour des discussions théoriques.

**c. L'ensemble isobare isotherme (N,P,T)**

L'ensemble (N,P,T) est largement utilisé dans les simulations de type Monte Carlo, notamment parce qu'il permet une comparaison directe avec des résultats issus d'expérimentations réelles qui sont fréquemment réalisées à température et pression contrôlées.

**d. L'ensemble grand-canonique ( $\mu, V, T$ )**

L'ensemble grand-canonique [5], est un ensemble statistique, dans lequel chaque système est en équilibre avec un réservoir externe d'énergie et de particules. Cela signifie que le système peut échanger de l'énergie et des particules avec le réservoir, autrement dit, l'énergie et le nombre de particules sont alors amenés à fluctuer d'un système à un autre de l'ensemble. Cet ensemble est utilisé lorsque le nombre de particules ne peut pas être fixé.

Dans cet ensemble, nous considérons que le système est composé de particules identiques, et nous introduisons le potentiel chimique pour prendre en considération la variation du nombre de particules. Le réservoir doit être considéré grand devant le système, afin que les échanges d'énergie et de particules n'influent pas sur la température du réservoir, et donc sur la température du système. Le réservoir doit alors se comporter comme un thermostat et imposer sa température au système.

Dans la méthode de Monte Carlo, nous explorons uniquement l'espace des configurations, donc seulement une partie de l'espace des phases. D'où, le sous-espace qui représente la partie cinétique du système n'intervient pas dans les probabilités d'acceptation; par conséquent, nous effectuons uniquement le calcul de l'énergie potentielle.

Dans un ensemble statistique, la densité de probabilité dans l'espace des phases vaut:

$$\rho = \exp(-\beta H)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} : \text{Facteur de Boltzmann.}$$

$H$ : Hamiltonien de système.

La valeur moyenne d'une grandeur physique  $A$  est donnée par:

$$\langle A \rangle = \int \frac{A \exp(-\beta H)}{Q} dr^N dp^N$$

La fonction de partition  $Q$  [6] de l'ensemble statistique est définie par:

$$Q = \int \dots \int \exp(-\beta H(r^N, p^N)) dr^N dp^N$$

Généralement, les propriétés physiques ne dépendent pas explicitement des quantités de mouvement. La valeur moyenne s'écrit alors:

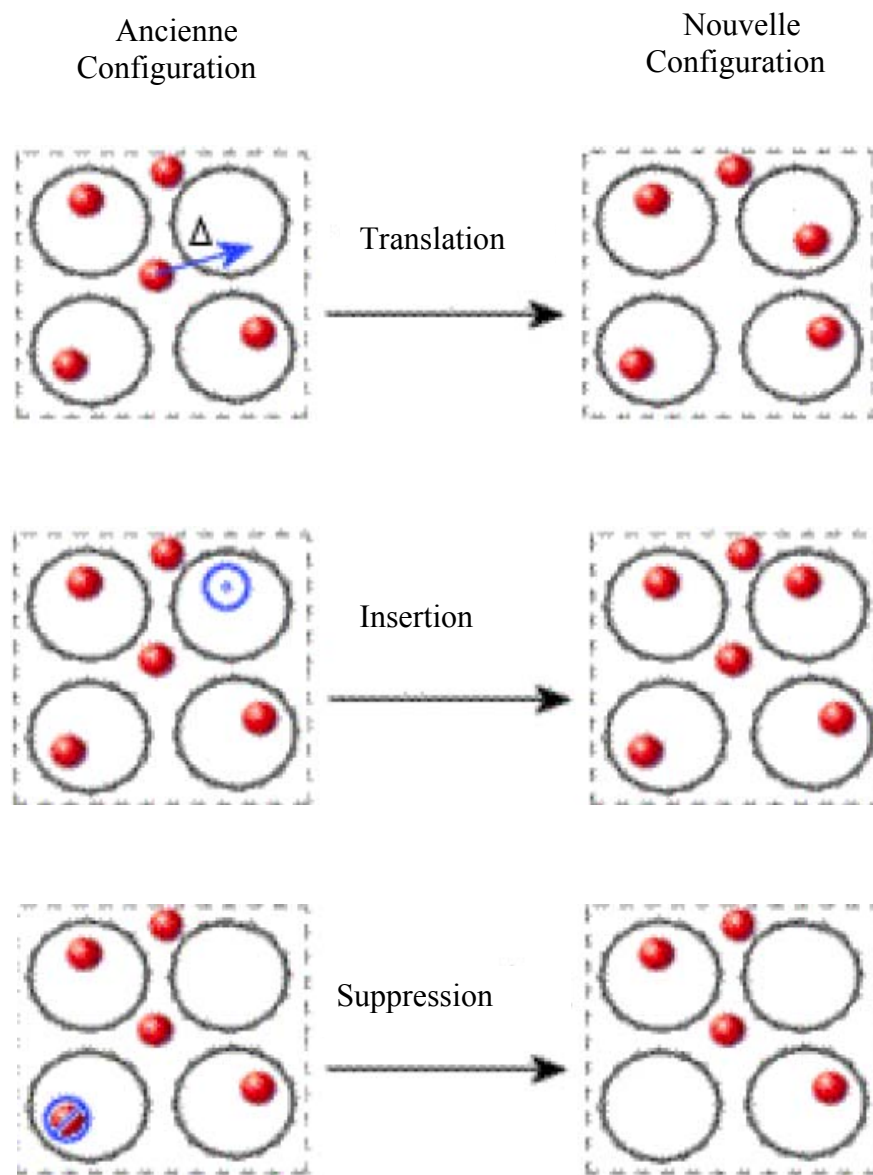
$$\langle A(r^N) \rangle = \int \dots \int A(r^N) \frac{\exp(-\beta U(r))}{Z} dr^N$$

où  $Z$  est appelé: intégrale de configurations (positions) [7].

$$Z = \int \dots \int \exp(-\beta U(r^N)) dr^N$$

Il convient de relever que la probabilité de Boltzmann varie en fonction de l'ensemble dans lequel nous étudions le système. Les premières simulations furent réalisées dans l'ensemble canonique  $(N, V, T)$ , puis la technique fut étendue aux autres ensembles statistiques, comme  $(\mu, V, T)$  dans le cas de l'adsorption gaz-solide.

La figure ci-dessous présente les différents déplacements possibles dans l'espace configurationnel pour l'ensemble grand canonique.



**Figure 17:** Types de déplacements possibles dans l'espace configurationnel pour l'ensemble grand canonique

### III.4 MODELE GAZ SUR RESEAU

Le substrat solide, sur lequel les différents processus catalytiques de la chimie physique des surfaces peuvent prendre place, est un milieu complexe. Les surfaces utilisées sont habituellement composées d'atomes métalliques présentant un arrangement géométrique régulier, dépendant du réseau cristallographique auquel appartient le solide et du type du plan selon lequel ce solide a été divisé.

Les positions des sites actifs découlent de l'arrangement périodique des atomes du solide, et présentent un arrangement spatial régulier. Afin de rendre compte de cette géométrie particulière, nous nous proposons d'adopter, pour les adsorbats, un modèle couramment utilisé en physique: il s'agit du modèle gaz sur réseau [8,9].

Dans cette vision, les sites actifs sont assimilés aux nœuds d'un réseau régulier reflétant la géométrie du système. La coordinance des sites actifs de la surface réelle est représentée, de ce point de vue, par le nombre des premiers voisins de chaque nœud du réseau correspondant. Les particules adsorbées sont en conséquence préférentiellement localisées en des positions privilégiées sur le support, appelées «sites actifs».

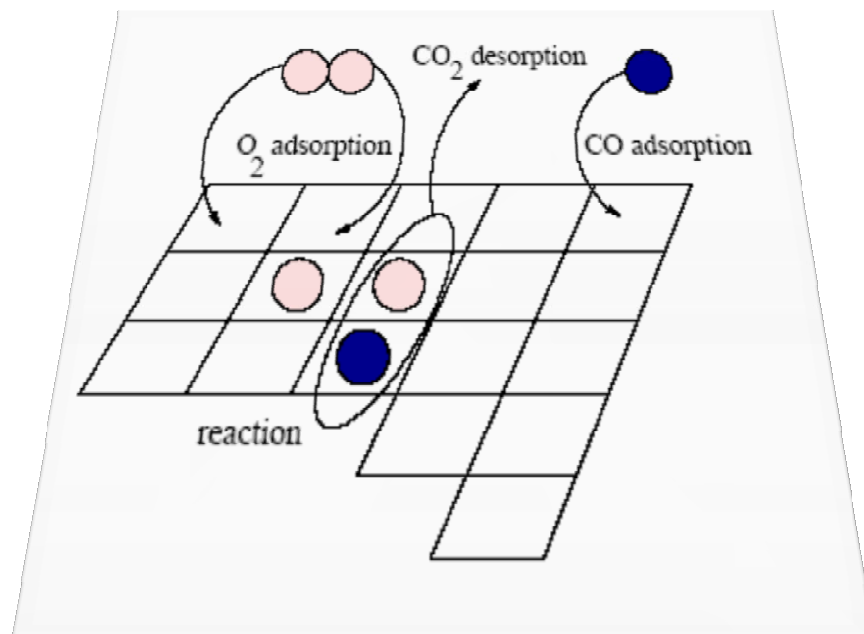


## REFERENCES

- [1] C.Chahine, P.Devaux, Thermodynamique Statistique Résumés de Cours et Problèmes Résolus, Dunod., Marseille, (1995).
- [2] N.Pottier, Physique Statistique Hors d'Equilibre Processus Irréversibles Linéaires, CNRS, Paris, (2007).
- [3] R.P. Gardner, L.Liu, Appl. Rad. Isot., **53** (2000) 837
- [4] H.K.M. Kamel, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [5] L.J.Broadbelt1, R.Q.Snurr, Appl. Catal. A, **200** (2000) 23.
- [6] K.Binder, D.W.Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, Springer (2002).
- [7] B.Mutaftschiev, J.Phys., **36** (1975) 2.
- [8] M.T.M. Koper, A.P.J. Jansen, J.J. Lukkien, Electrochimica Acta, **45** (1999) 645.
- [9] O.A.Pinto, A.J.R.Pastor, F.Nieto, Surf. Sci., **602** (2008) 1763.

## CHAPITRE IV

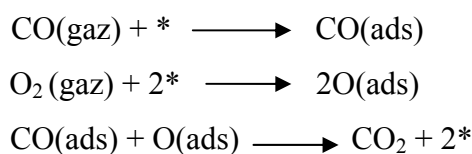
### APPLICATION DE LA METHODE DE MONTE CARLO (MC)



Les premières utilisations d'approches stochastiques pour les réactions chimiques, remontent aux années 60 [1]. Leurs applications aux réactions de surface est toutefois bien plus récente: nous pouvons l'associer au travail de Robert Ziff, Erdogan Gulari et Yoav Barshad (ZGB) en 1986. Dans ce travail fondateur, les auteurs modélisent pour la première fois une surface métallique de platine Pt, pour simuler le déroulement d'une réaction entre le monoxyde de carbone CO et l'oxygène O<sub>2</sub>.

Depuis ces travaux, ce genre de simulations s'est perfectionné et s'est étendu à un nombre croissant de situations expérimentales de plus en plus réalistes [2-4]. Malgré ces développements, il n'existe toutefois, à l'heure actuelle, pas de théorie générale permettant de prédire le comportement observé dans les simulations et les expériences.

L'oxydation du monoxyde de carbone CO, est l'une des réactions hétérogènes la plus intensivement étudiée de la catalyse. Le modèle de simulation sur ordinateur, le plus connu de cette réaction, a été présenté par Ziff, Gulari et Barshad (ZGB) [5-12]. Il est basé sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [13-15] qui possède un paramètre simple: la pression partielle de CO (PCO) dans la phase gazeuse. Cette réaction est simulée au moyen de la technique de Monte Carlo [16-22], dans un réseau carré de taille LxL. Dans ce mécanisme, CO et O<sub>2</sub> réagissent sur la surface comme suit:



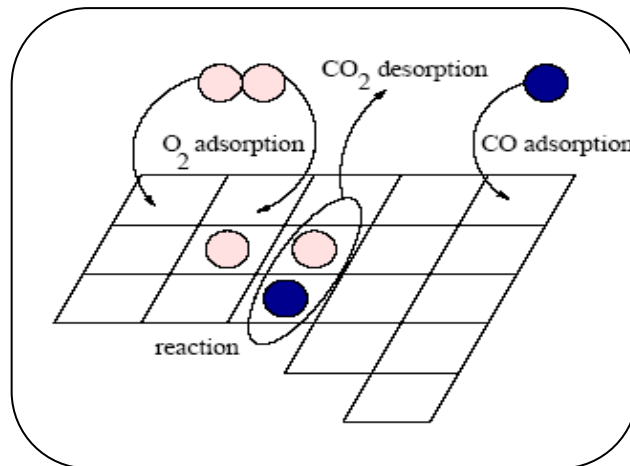
## IV.1 MODELE (ZGB)

### IV.1.1 Principe général du modèle (ZGB)

Le principe général du modèle (ZGB) pour l'oxydation de CO est basé sur le mécanisme de (L-H): L'adsorption de CO exige un seul site du réseau, aléatoirement choisi. Si l'emplacement choisi est déjà occupé, le test est terminé autrement, CO s'est adsorbée.

L'adsorption de  $O_2$  implique deux emplacements adjacents. Nous devons choisir au hasard, un site sur le réseau et un autre site de plus proche voisin de celui, précédemment choisi.

L'oxygène  $O_2$  se dissocie et devient adsorbable seulement si les deux emplacements sont vides, autrement, l'épreuve est finie. La Figure 18 illustre l'oxydation de CO.



**Figure 18:** Schéma du processus de l'adsorption de CO et de  $O_2$  via le modèle (ZGB)

#### IV.1.2 Détails du modèle (ZGB)

Dans la simulation de Monte Carlo, la surface du catalyseur est remplacée par un réseau bidimensionnel ( $L \times L$ ), des emplacements actifs. La phase gazeuse est composée de CO et de  $O_2$ .  $P_{CO}$  et  $P_{O_2}$  représentent les pressions partielles de CO et de  $O_2$ , respectivement, la pression totale étant normalisée à l'unité.

La simulation commence par une molécule (CO ou  $O_2$ ), en phase gazeuse, choisie aléatoirement qui agit l'une après l'autre, avec la surface.  $P_{CO}$  et  $P_{O_2}$  sont les probabilités pour qu'une molécule CO ou  $O_2$  soit choisie. Un ou deux emplacements adjacents dans le réseau, sont aléatoirement choisis selon que la molécule adsorbée soit CO ou  $O_2$ .

Quand une molécule s'adsorbe sur un site actif, les voisins les plus proches correspondants sont aléatoirement examinés pour s'assurer de la faisabilité de la réaction. La formation de la molécule de  $CO_2$  est suivie d'une désorption permettant de libérer les deux emplacements préalablement occupés (par les molécules CO et  $O_2$ ).

L'étape d'adsorption est habituellement réversible. Cependant, la désorption de l'oxygène atomique n'est pas le cas, parce que ce processus est thermodynamiquement défavorable.

Nous avons identifié que le modèle (ZGB) est tout à fait simple:

- ❖ Nous assumons que les probabilités d'adsorption de CO et de O<sub>2</sub> sont identiques.
- ❖ La diffusion des espèces adsorbées n'est pas considérée.
- ❖ La désorption des molécules de CO et de O, n'ayant pas réagi, est négligée.
- ❖ Des interactions latérales dans les sous-couches sont ignorées.

#### IV.1.3. Bases physiques du modèle (ZGB)

Les bases physiques du modèle (ZGB) sont résumées dans les points suivants :

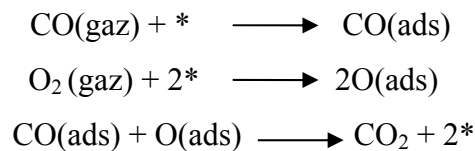
- ❖ La surface du catalyseur demeure structurellement et chimiquement homogène pendant la réaction.
- ❖ Les deux espèces, CO et O occupent les mêmes emplacements sur la surface, après adsorption. Elles adsorbent et réagissent par l'intermédiaire du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.
- ❖ Les molécules qui frappent la surface s'adsorbent immédiatement et les espèces adsorbées sur les emplacements adjacents réagissent instantanément, pour que le produit CO<sub>2</sub> désorbe immédiatement.
- ❖ L'adsorption de O<sub>2</sub> est dissociative.
- ❖ La composition en phase gazeuse ne change pas.
- ❖ Plusieurs mécanismes ne sont pas considérés, comme la désorption sans réaction et la diffusion des adsorbats.

## IV.2 ALGORITHME DE (MC) DANS LE CAS DE L'OXYDATION DE CO UTILISANT LE MODELE (ZGB)

L'algorithme de (MC) dans le cas de l'oxydation de monoxyde de carbone CO sur une surface d'un catalyseur est donné comme suit :

- ❖ Un réseau carré est employé pour représenter la surface catalytique.
- ❖ Nous prenons un mélange de deux gaz: CO et O<sub>2</sub>, avec des pressions partielles P<sub>CO</sub>, P<sub>O<sub>2</sub></sub>.

Pour appliquer le modèle (ZGB), la première étape consiste à écrire la réaction chimique globale comme une suite des processus élémentaires. Par exemple dans la réaction de l'oxydation de monoxyde de carbone le modèle suit le mécanisme suivant:



\*: représente un site actif.

Dans le travail original de Ziff, Gulari et Barshad, la simulation de la réaction irréversible décrite par le mécanisme décrit ci-dessus, procède selon l'algorithme suivant:

1. Choisir aléatoirement une particule, CO ou O<sub>2</sub>, à partir de la phase gazeuse selon les probabilités correspondantes à la pression partielle P<sub>CO</sub> et P<sub>O<sub>2</sub></sub> telle que P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 – P<sub>CO</sub>.
2. Si la molécule choisie est CO, alors:
  - a. Choisir un site aléatoire pour le catalyseur.
  - b. Si le site est vide, la molécule de CO s'adsorbe à la surface de catalyseur et l'algorithme suit l'étape (4).
  - c. Sinon, nous retournons à la première étape.
3. Si la molécule choisie est O<sub>2</sub>:
  - a. Choisir aléatoirement deux sites consécutifs, du catalyseur.

- b. Si les deux sites sont vides, la molécule d'oxygène ( $O_2$ ) se dissocie et chaque atome de O occupe un site sur la surface de catalyseur, l'algorithme suit l'étape (4).
      - c. Sinon, nous retournons à la première étape.
  4. Quand l'adsorption se produit sur l'emplacement (site) de catalyseur,  $(i, j)$ , les sites voisins  $\{(i-1, j), (i+1, j), (i, j-1), (i, j+1)\}$  sont examinés pour déterminer lesquels de ces derniers sont occupés par des autres espèces que celle de l'emplacement courant.
    - a. Si la liste, des sites voisins, n'est pas vide choisir aléatoirement les molécules de CO et de O pour la formation du  $CO_2$  qui désorbe immédiatement et libérer de ce fait deux ou quatre emplacements sur la surface de catalyseur.
    - b. Sinon, nous retournons à la première étape.

Comme résultats, nous aurons:

- ❖  $\theta_O$ , le taux de recouvrement de O en fonction de la pression partielle de CO.
- ❖  $\theta_{CO}$ , le taux de recouvrement de CO en fonction de la pression partielle de CO.

### IV.3. INTRODUCTION A LA PROGRAMMATION

#### IV.3.1. Définitions

##### a. Algorithme

L'algorithme est un résultat de l'analyse d'un problème en utilisant des méthodes et règles mathématiques et de la logique pour que celui-ci soit présenté à une machine (ordinateur).

##### b. Organigramme

L'organigramme c'est la représentation schématique d'un algorithme.

##### c. Programme

Le programme est le résultat de la traduction d'un algorithme.

##### d. Langage

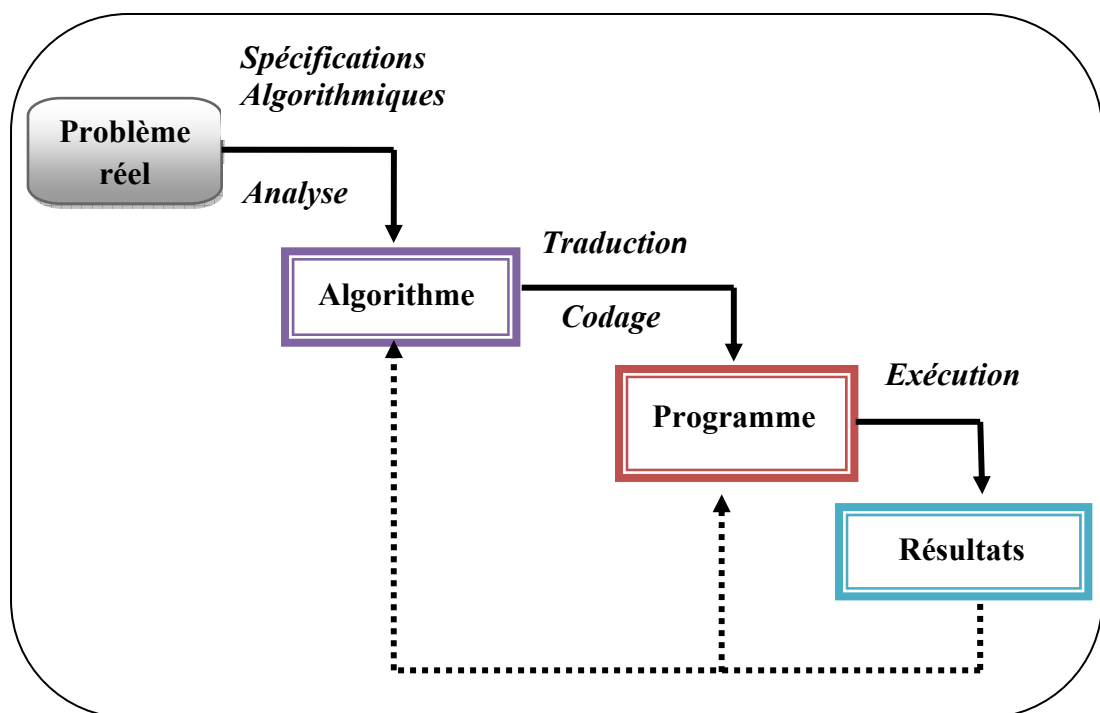
Le langage est un ensemble de mots et symboles qui servent à exprimer des opérations et des structures de données, comme Fortran, Java, C et C++,..., etc.

### e. Compilateur

Tout langage possède un compilateur ou du moins un interpréteur, il sert à traduire le programme écrit avec le langage (programme source) en langage machine (code) afin qu'il soit compris par l'ordinateur. Il permet aussi d'analyser le programme pour détecter les erreurs de syntaxe commises par le programmeur.

### IV.3.2. Méthodologie de programmation

L'écriture d'un programme n'est qu'une étape dans le processus de programmation comme le montre le schéma suivant (Figure 19).



**Figure 19:** Différentes étapes du processus de programmation.

C'est la partie essentielle dans le processus de programmation. Elle permet de définir le contenu d'un programme en termes de données et d'actions. Une démarche permettrait de décomposer le problème initial en «sous-problèmes», plus simples à résoudre. A chacun de ces derniers sera associée une spécification formelle, ayant des conditions d'entrée, et le(s) résultat(s) que l'on souhaiterait obtenir. L'ensemble de ces spécifications représente l'algorithme.

La phase suivante consiste à traduire l'algorithme dans un langage de programmation donné. Ce travail, quoiqu'il semble facile, exige le respect de la syntaxe du langage.

Lors de l'étape d'exécution, des erreurs syntaxiques peuvent être signalées, ce qui entraîne des corrections généralement simples à effectuer, le retour vers le programme peut être fréquent. D'autres erreurs plus difficiles pourraient survenir, le programme produit alors des résultats qui ne correspondent pas à ceux espérés: le retour vers l'analyse de ce programme est alors nécessaire.

#### IV.4 ORGANIGRAMME DE L'OXYDATION DE CO SUR UN RESEAU BIDIMENSIONNEL

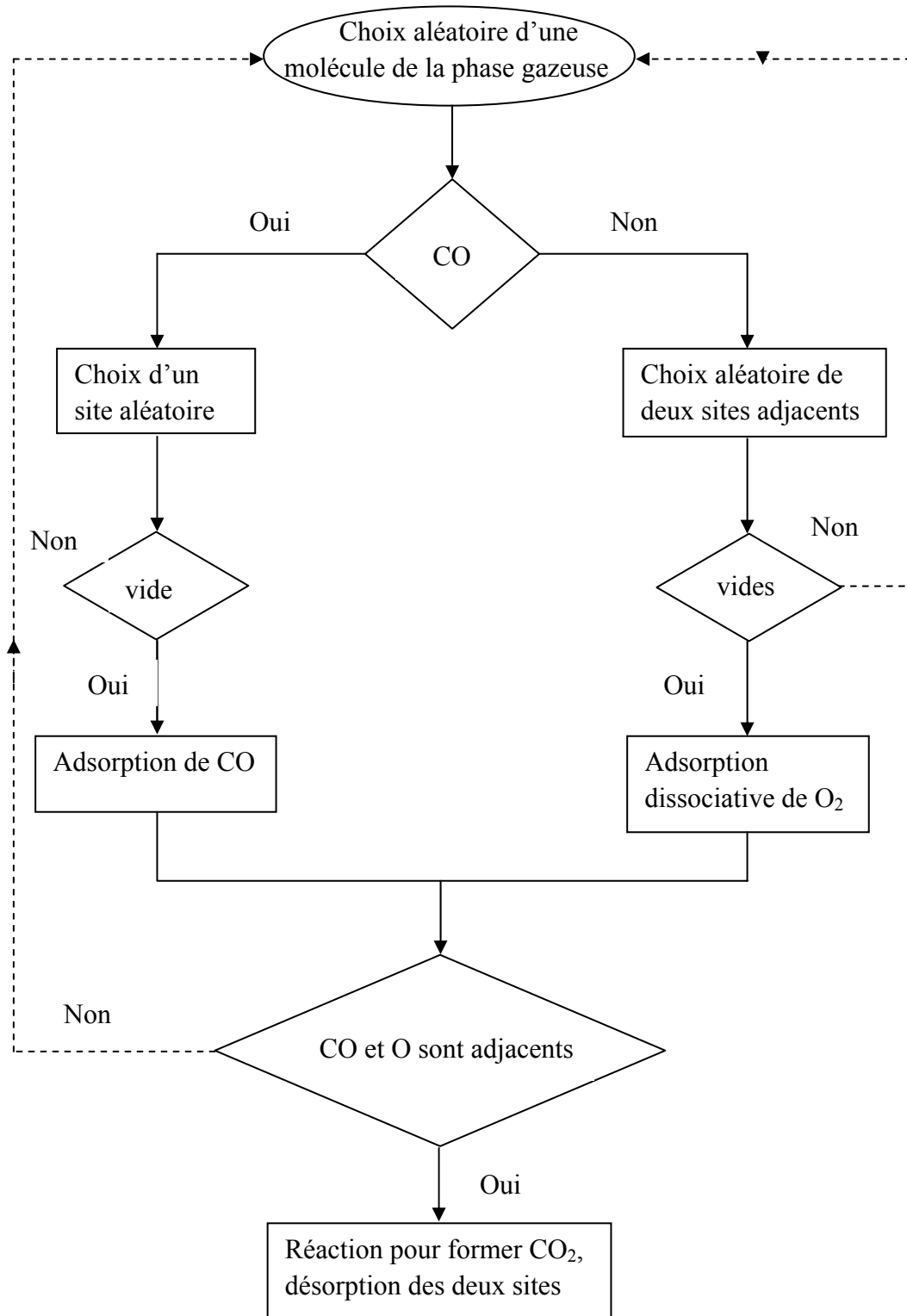


Figure 20: Organigramme de l'oxydation de CO sur un réseau bidimensionnel

## IV.5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.5.1 L'influence de la dimension de réseau et le nombre d'itérations sur le taux de recouvrement de O et de CO

#### 1) Monte Carlo Steps = 50

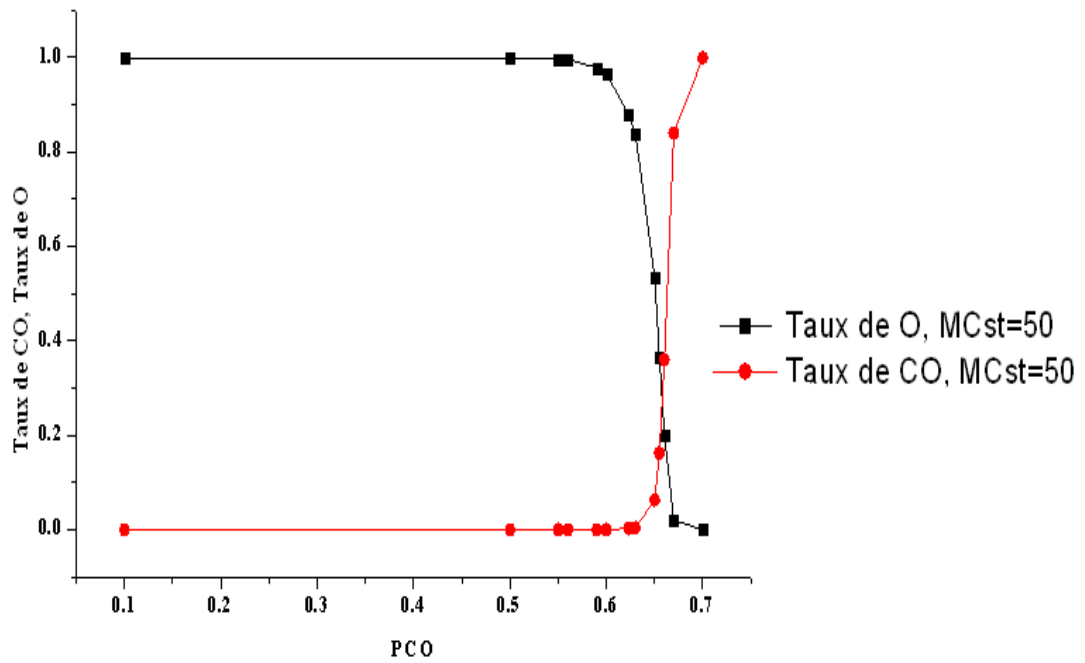
Nous fixons le nombre d'itérations (MCst) à 50, nous varions ensuite la dimension du réseau  $L \times L$ , avec:  $80 \leq L \leq 512$ .

##### a. $L \times L = 80 \times 80$

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_o$ ,  $\theta_{co}$ ) pour le réseau  $80 \times 80$ , les résultats sont représentés dans le tableau III et la figure 21:

**Tableau III :** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

PCO(atm)	$\theta_o$	$\theta_{CO}$
0.1	0.999	0
0.5	0.999	0
0.55	0.997	0
0.56	0.996	0
0.59	0.978	0
0.6	0.964	0
0.62	0.880	0.003
0.63	0.839	0.004
0.65	0.535	0.063
0.655	0.366	0.162
0.66	0.202	0.36
0.67	0.021	0.839
0.70	0	0.999



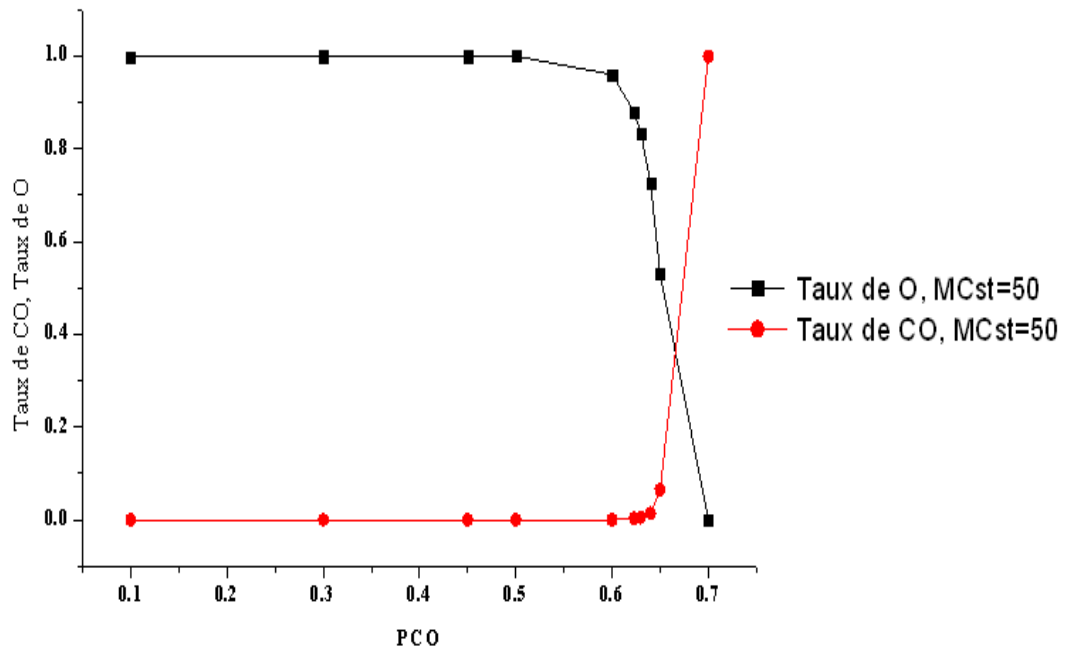
**Figure 21:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

**b. LxL=128x128**

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_o$ ,  $\theta_{co}$ ) pour le réseau 128x128, les résultats sont représentés dans le tableau IV et la figure 22:

**Tableau IV:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

PCO(atm)	$\theta_o$	$\theta_{CO}$
0.1	0.999	0
0.3	0.999	0
0.45	0.999	0
0.5	0.999	0
0.6	0.960	0
0.62	0.880	0.003
0.63	0.834	0.005
0.64	0.726	0.014
0.65	0.530	0.065
0.7	0	0.999



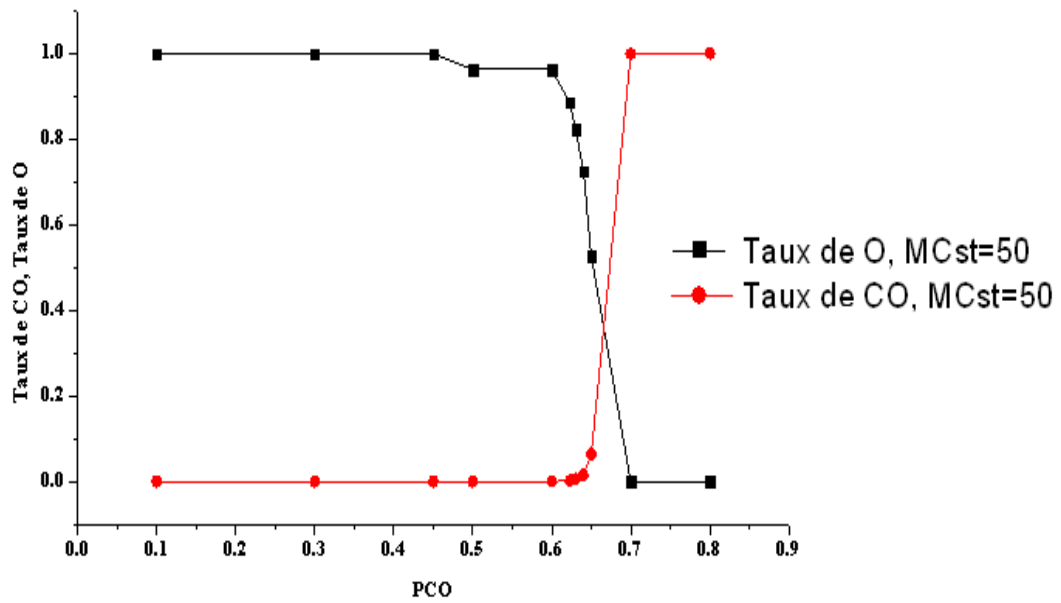
**Figure 22:** Taux de recouvrement du O et de CO, dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

**c. LxL=256x256**

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_o$ ,  $\theta_{co}$ ) pour le réseau 256x256, les résultats sont représentés dans le tableau V et la figure 23:

**Tableau V:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

PCO(atm)	$\theta_o$	$\theta_{CO}$
0.1	0.999	0
0.3	0.999	0
0.45	0.999	0
0.5	0.962	0
0.6	0.962	0
0.623	0.884	0.002
0.63	0.823	0.006
0.64	0.726	0.015
0.65	0.527	0.064
0.7	0	0.999
0.8	0	1



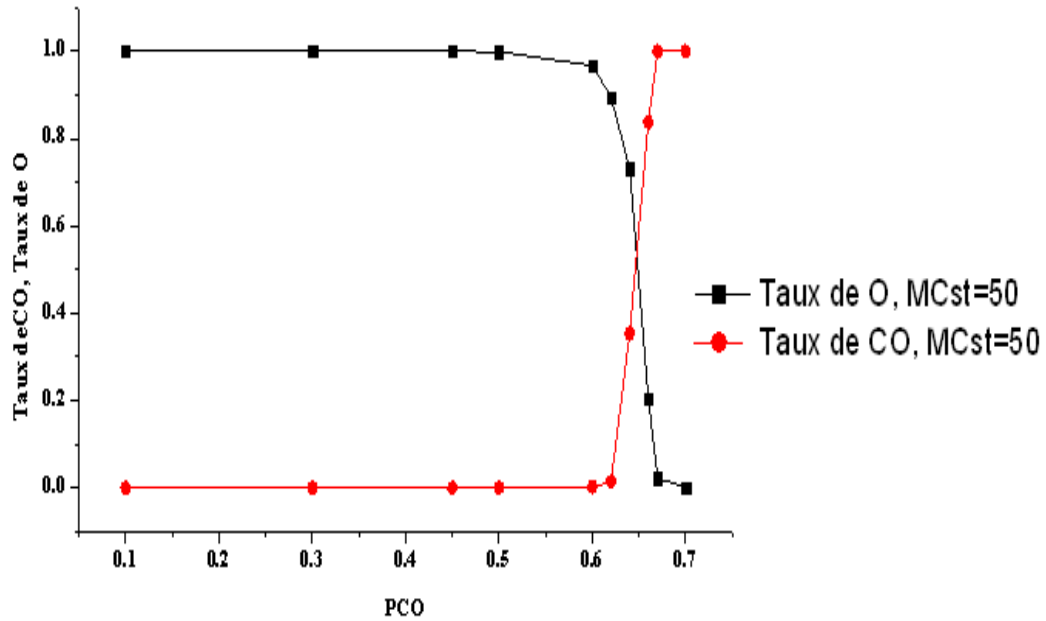
**Figure 23:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

**d. LXL=512X512**

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_O$ ,  $\theta_{CO}$ ) pour le réseau 512x512, les résultats sont représentés dans le tableau VI et la figure 24:

**Tableau VI:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

PCO(atm)	$\theta_o$	$\theta_{co}$
0.1	1	0
0.3	1	0
0.45	1	0
0.5	0.999	0
0.6	0.967	0
0.62	0.894	0.002
0.64	0.732	0.014
0.66	0.206	0.353
0.67	0.022	0.837
0.7	0.001	1



**Figure 24:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 50.

## 2) Monte Carlo Steps = 100 et 500

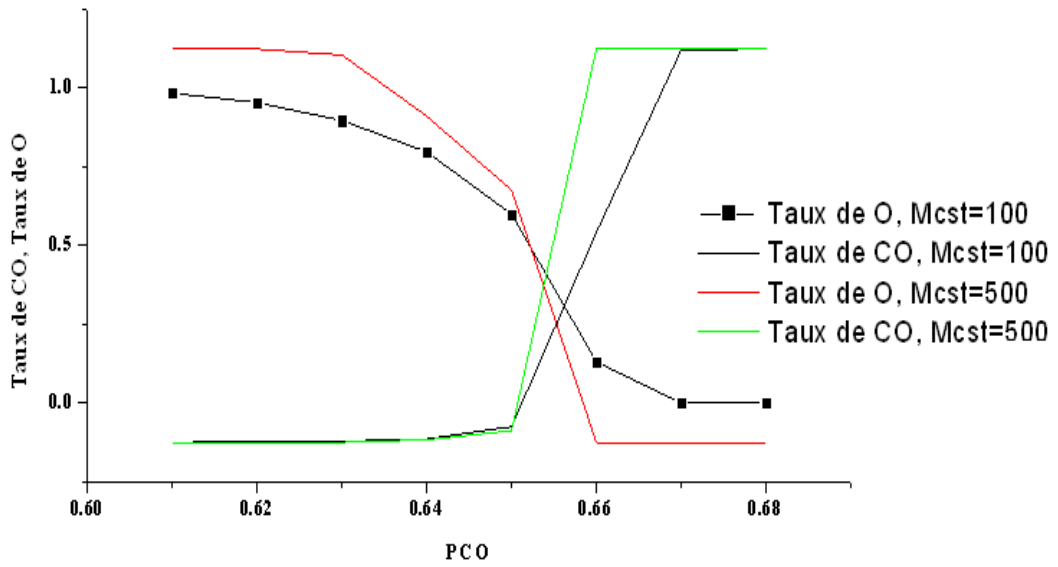
Nous fixons le nombre d'itérations (MC steps) à 100 et 500, nous varions ensuite la dimension de réseau  $L \times L$ , avec:  $80 \leq L \leq 512$

### a. $L \times L = 80 \times 80$

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_O, \theta_{CO}$ ) pour le réseau 80x80, les résultats sont représentés dans le tableau VII et la figure 25:

**Tableau VII:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}.

PCO(atm)	MCsteps=100		MCsteps=500	
	$\theta_O$	$\theta_{CO}$	$\theta_O$	$\theta_{CO}$
<b>0.1</b>	1	0	1	0
<b>0.3</b>	1	0	1	0
<b>0.5</b>	1	0	1	0
<b>0.6</b>	0.994	0	1	0
<b>0.61</b>	0.984	0	1	0
<b>0.62</b>	0.954	0.001	0.999	0
<b>0.63</b>	0.897	0.003	0.984	0
<b>0.64</b>	0.797	0.009	0.829	0.007
<b>0.65</b>	0.600	0.040	0.641	0.030
<b>0.66</b>	0.131	0.534	0	1
<b>0.67</b>	0	0.995	0	1
<b>0.68</b>	0	1	0	1



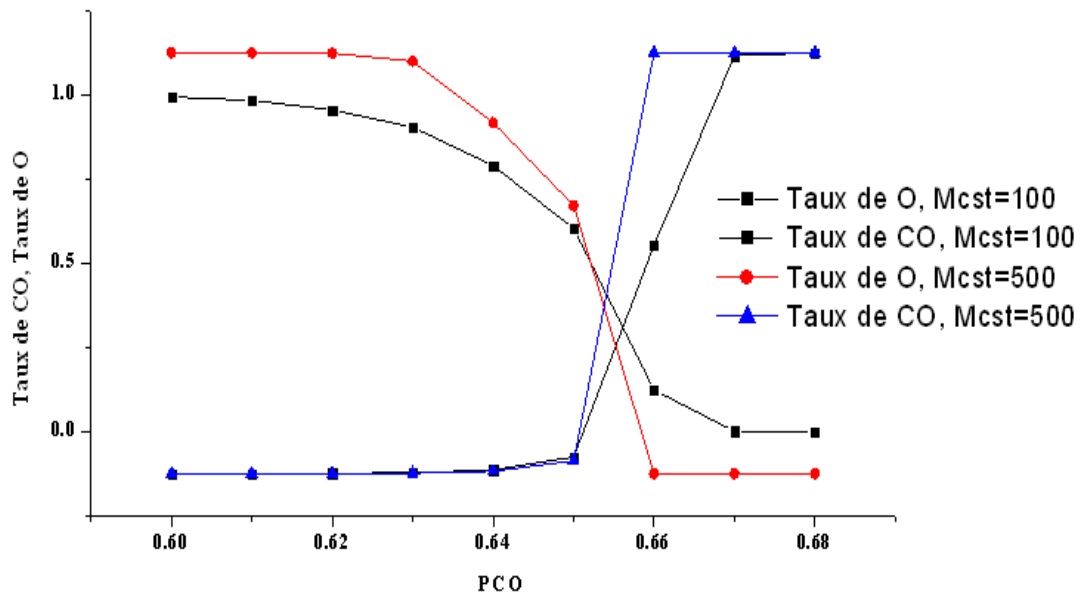
**Figure 25:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 80x80 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}

**b. LXL=128X128**

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_o$ ,  $\theta_{co}$ ) pour le réseau 128X128, les résultats sont représentés dans le tableau VIII et la figure 26:

**Tableau VIII:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}.

PCO(atm)	MCsteps=100		MCsteps=500	
	$\theta_o$	$\theta_{co}$	$\theta_o$	$\theta_{co}$
<b>0.1</b>	1	0	1	0
<b>0.3</b>	1	0	1	0
<b>0.5</b>	1	0	1	0
<b>0.6</b>	0.994	0	1	0
<b>0.61</b>	0.984	0.0002	1	0
<b>0.62</b>	0.955	0.0008	0.999	0
<b>0.63</b>	0.904	0.002	0.980	0.001
<b>0.64</b>	0.790	0.009	0.834	0.006
<b>0.65</b>	0.603	0.04	0.637	0.031
<b>0.66</b>	0.124	0.543	0	1
<b>0.67</b>	0.0006	0.993	0	1
<b>0.68</b>	0	1	0	1



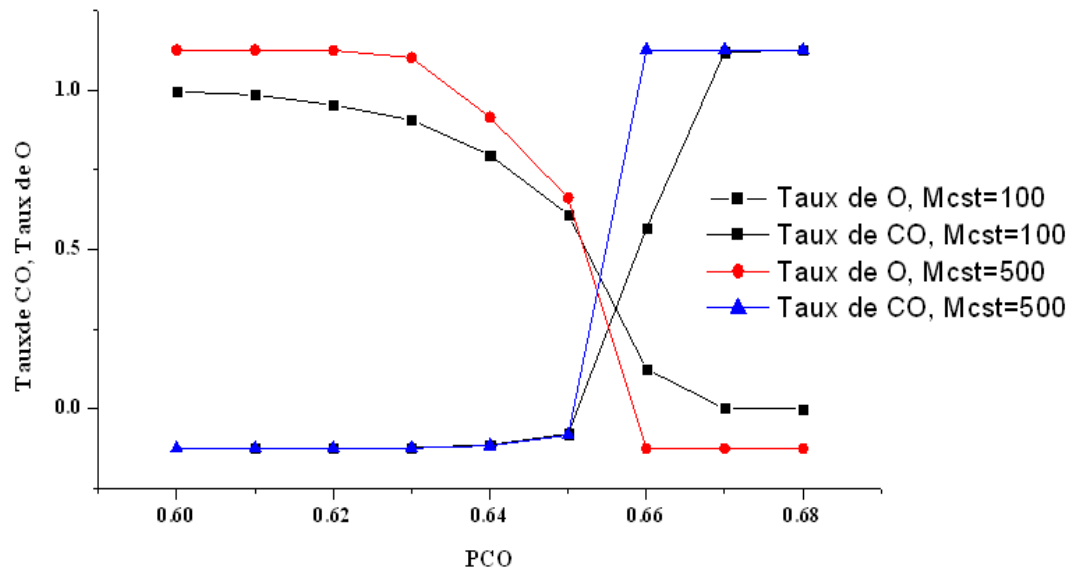
**Figure 26:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 128x128 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}.

**c. LxL=256x256**

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_O$ ,  $\theta_{CO}$ ) pour le réseau 256x256, les résultats sont représentés dans le tableau IX et la figure 27:

**Tableau IX:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}.

PCO(atm)	MCsteps=100		MCsteps=500	
	$\theta_o$	$\theta_{CO}$	$\theta_o$	$\theta_{CO}$
<b>0.1</b>	1	0	1	0
<b>0.3</b>	1	0	1	0
<b>0.5</b>	1	0	1	0
<b>0.6</b>	0.995	0,0001	1	0
<b>0.61</b>	0.984	0.0002	1	0
<b>0.62</b>	0.953	0.001	0.999	0
<b>0.63</b>	0.905	0.002	0.981	0.001
<b>0.64</b>	0.795	0.009	0.831	0.007
<b>0.65</b>	0.609	0.037	0.629	0.034
<b>0.66</b>	0.124	0.553	0	1
<b>0.67</b>	0.0006	0.995	0	1
<b>0.68</b>	0	1	0	1



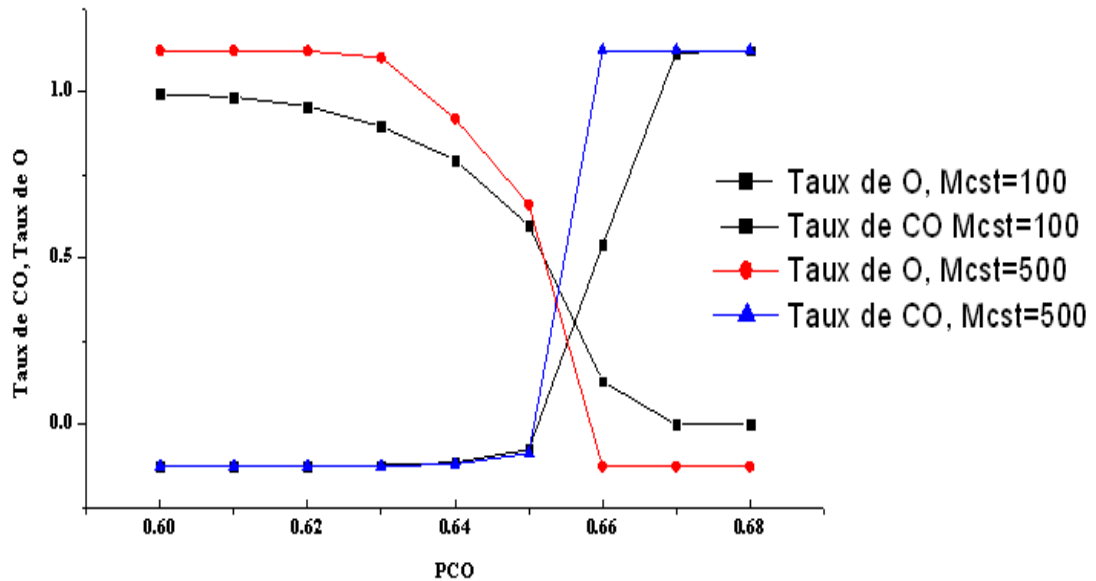
**Figure 27:** Taux de recouvrement du O et de CO, dans le réseau 256x256 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}

#### d. $L \times L = 512 \times 512$

Nous calculons le taux de recouvrement de O et de CO ( $\theta_O$ ,  $\theta_{CO}$ ) pour le réseau 512x512, les résultats sont représentés dans le tableau X et la figure 28:

**Tableau X:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}.

PCO(atm)	MCsteps=100		MCsteps=500	
	$\theta_o$	$\theta_{co}$	$\theta_o$	$\theta_{co}$
<b>0.1</b>	1	0	1	0
<b>0.3</b>	1	0	1	0
<b>0.5</b>	1	0	1	0
<b>0.6</b>	0.994	0	1	0
<b>0.61</b>	0.985	0	1	0
<b>0.62</b>	0.958	0	0.999	0
<b>0.63</b>	0.896	0.003	0.983	0.00001
<b>0.64</b>	0.796	0.009	0.836	0.006
<b>0.65</b>	0.599	0.04	0.630	0.031
<b>0.66</b>	0.131	0.532	0	1
<b>0.67</b>	0.00003	0.994	0	1
<b>0.68</b>	0	1	0	1



**Figure 28:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = {100, 500}.

Les diagrammes de phases obtenus sont représentés sur le plan du taux de recouvrement de monoxyde de carbone CO et de O<sub>2</sub> ( $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$ ), en fonction de la pression partielle de CO (PCO), pour différentes dimensions du réseau et du nombre de pas (nombre d'itérations) de la simulation de Monte Carlo.

Les figures (20 à 28) représentent les diagrammes de transition de phase pour les réseaux:  $L \times L = \{80 \times 80, 128 \times 128, 256 \times 256 \text{ et } 512 \times 512\}$ , le pas de Monte Carlo étant égal à 50, 100 et 500.

L'analyse des résultats obtenus, pour les réseaux 80x80, 128x128 et 256x256 avec MCsteps = 50, montre que le taux de recouvrement d'atomes d'oxygène (O),  $\theta_O$ , est quasiment égal à l'unité ( $\theta_O = 1$ ), ses valeurs varient entre 0.999 à 0.978 pour PCO appartenant à [0.1, 0.59], mais à partir de **PCO = 0.6atm**, nous remarquons une diminution du taux de recouvrement de O ( $\theta_O$ ), suivie d'une augmentation du taux de recouvrement de monoxyde de carbone CO, ( $\theta_{CO}$ ), jusqu'à **PCO = 0.7atm** où nous voyons que le réseau est complètement recouvert de CO, c.à.d.,  $\theta_{CO} = 1$ . Pour le réseau 512x512, nous avons un recouvrement total de monoxyde de carbone CO à **PCO = 0.67atm**.

Pour le pas de Monte Carlo égal à 100, le taux de recouvrement de l'atome d'oxygène (O),  $\theta_O$ , est de même, quasiment égal à l'unité ( $\theta_O = 1$ ), pour PCO appartenant à  $[0.1, 0.59]$ , mais à partir de **PCO = 0.6atm**, nous remarquons aussi une diminution du taux de recouvrement de O ( $\theta_O$ ) suivie d'une augmentation du taux de recouvrement de monoxyde de carbone CO, ( $\theta_{CO}$ ), jusqu'à **PCO = 0.67atm** où le réseau devient complètement recouvert de CO, c.à.d.  $\theta_{CO} = 1$ , c'est le cas pour tous les réseaux ayant un nombre d'itérations valant 100.

Cependant, avec un pas de Monte Carlo de 500,  $\theta_O$  devient égal, cette fois-ci, à l'unité ( $\theta_O = 1$ ), pour PCO appartenant un domaine  $[0.1, 0.61]$ , mais à partir de **PCO = 0.62atm**, nous remarquons une diminution du taux de recouvrement de O ( $\theta_O$ ) suivie d'une augmentation du taux de recouvrement de monoxyde de carbone CO, ( $\theta_{CO}$ ), jusqu'à **PCO = 0.65atm** où nous voyons que le réseau est alors complètement recouvert de CO, c.à.d.,  $\theta_{CO} = 1$ .

Les résultats prouvent que le système possède trois états d'équilibre:

- ❖ Une zone inactive, où le réseau est complètement couvert d'atomes d'oxygène, ( $\theta_O = 1$ ).
- ❖ Une deuxième zone inactive où le réseau est complètement couvert de molécules de CO, ( $\theta_{CO} = 1$ ).
- ❖ Une zone réactive où la réaction d'oxydation de CO se déroule.

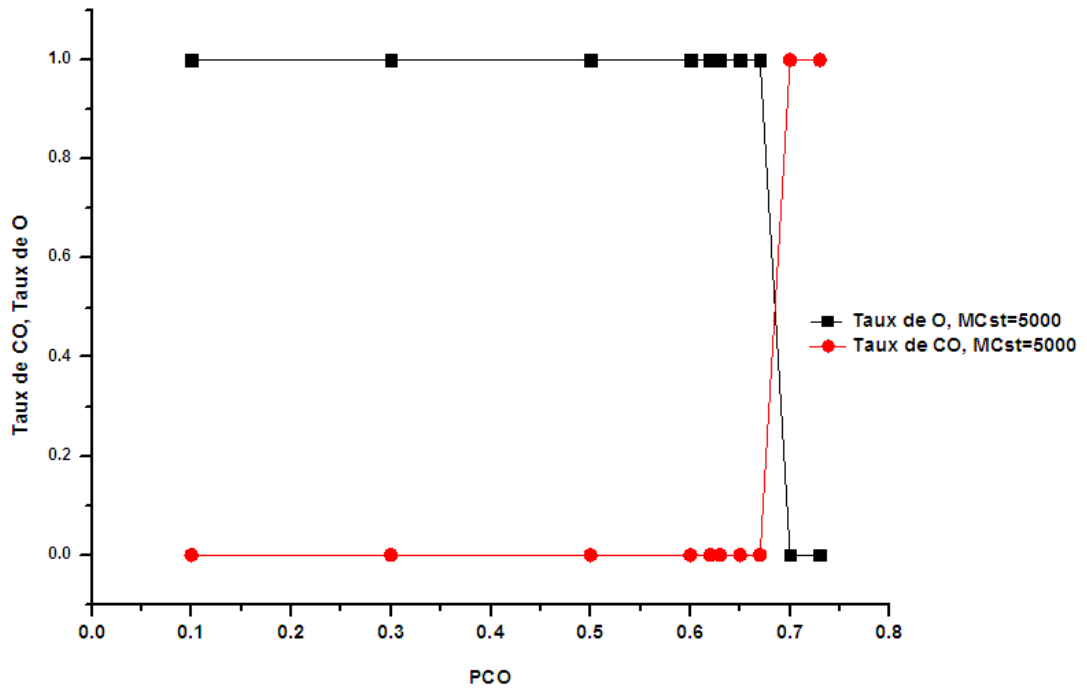
Nous pouvons dire que: L'augmentation de la dimension du réseau et de celle du nombre de pas de Monte Carlo, diminuent l'intervalle de la zone réactive.

### 3) Monte Carlo Steps = 5000

Nous fixons le nombre d'itérations (MCst) à 5000 et la dimension du réseau à 512x512, les résultats sont rassemblés dans le tableau XI et illustrés par la figure 29.

**Tableau XI:** Taux de recouvrement de O et de CO dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 5000.

PCO (atm)	$\theta_o$	$\theta_{CO}$
0.1	1	0
0.5	1	0
0.55	1	0
0.56	1	0
0.59	1	0
0.6	1	0
0.62	1	0
0.63	1	0
0.65	1	0
0.655	1	0
0.66	1	0
0.67	1	0
0.70	0	1



**Figure 29:** Taux de recouvrement de O et de CO, dans le réseau 512x512 avec le nombre d'itérations (MCst) = 5000.

Dans le réseau 512x512 et pour le pas de Monte Carlo égal à 5000, le taux de recouvrement d'atomes d'oxygène (O),  $\theta_O$ , est égal à l'unité ( $\theta_O = 1$ ), pour PCO appartenant à  $[0.1, 0.67]$ , mais à partir de **PCO = 0.7atm**, nous remarquons un recouvrement total par du monoxyde de carbone CO,  $\theta_{CO}=1$ .

Nous confirmons bien que, l'augmentation du nombre de pas de Monte Carlo réduit l'intervalle de la zone réactive.

La variation du taux de recouvrement de monoxyde de carbone (CO), et du taux de recouvrement de l'oxygène en fonction de la pression partielle de CO, montre qu'il existe un domaine de pression partielle de CO dans lequel la réaction de l'oxydation de CO se déroule, et la dimension de cet intervalle diminue avec l'augmentation du nombre de pas de Monte Carlo.

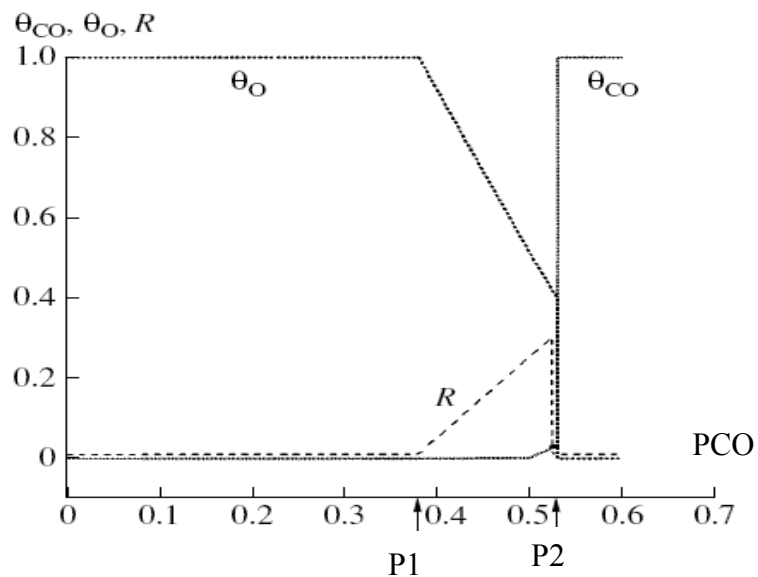
Dans le tableau XII, sont regroupés les résultats de travaux antérieurs utilisant la méthode de (MC), qui concernent les pressions partielles de CO (P1 et P2) délimitant la zone réactive.

**Tableau XII:** Résultats de travaux antérieurs sur les pressions partielles de CO (P1 et P2) qui délimitent la zone réactive, par la méthode de (MC).

<b>P1</b>	0.3907 <sup>[9]</sup>	0.38737 <sup>[10]</sup>	0.389 <sup>[11]</sup>	0.3906 <sup>[23]</sup>	0.390 <sup>[24]</sup>	0.387 <sup>[25]</sup>
<b>P2</b>	0.5256 <sup>[9]</sup>	0.52554 <sup>[10]</sup>	0.525 <sup>[11]</sup>	0.5255 <sup>[23]</sup>	0.535 <sup>[24]</sup>	0.525 <sup>[25]</sup>

La méthode de simulation de (MC), employée par Ziff-Gulari-Barshad (ZGB), prouve que le système possède trois états d'équilibre (figure 30):

- ❖ Pour des valeurs de **PCO** < **P1**: le réseau est complètement couvert par des particules de O, la surface est donc empoisonnée par O.
- ❖ Pour **PCO** > **P2**: le réseau est complètement couvert par CO, la surface est alors empoisonnée par CO.
- ❖ Pour **P1** < **PCO** < **P2** : le système est dans la zone réactive.



**Figure 30:** Taux de recouvrement de CO, de O et de la zone réactive, en fonction de  $PCO$  [23].

Dans le tableau XIII, sont regroupées les pressions partielles de CO (P1 et P2) qui délimitent la zone réactive avec les différentes dimensions du réseau (80x80, 128x128, 256x256 et 512x512)

**Tableau XIII:** Les pressions partielles de CO (P1 et P2) qui délimitent la zone réactive.

Nombre de pas de Monte Carlo	Intervalle de la zone réactive
50	[0.60, 0.7] <sup>a</sup> et [0.60, 0.67] <sup>b</sup>
100	[0.60, 0.67]
500	[0.62, 0.65]
5000	[0.67, 0.70]

a- Avec les réseaux 80x80, 128x128, 256x256.

b- Avec le réseau 512x512.

Les résultats obtenus à l'issue de nos travaux et rassemblés dans le tableau XIII ne corrélaient pas à ceux des travaux de la littérature. Ceci pourrait se justifier par le fait que ces derniers prennent en considération, la nature du catalyseur ainsi que quelques facteurs, telles que la diffusion et la désorption des réactifs, contrairement à nos calculs où seuls les paramètres considérés sont le nombre de pas de Monte Carlo et la dimension du réseau.



## REFERENCES

- [1] D.A.Macquarrie, Stochastic Approach to chemical kinetics, Methuen's Monographs on Applied Probability and Statistics, Methuen and co Ltd., New York, (1967).
- [2] E.V.Albano, Heter. Chem. Rev., **3**, (1996) 389.
- [3] J.J.Lukkien, J.P.L.Segers, P.A.J.Hilbers, R.J.Gelten, A.P.J.Jansen, Phys. Rev. E., **58** (1998) 2598.
- [4] R.M.Nieminem, A.P.J.Jansen, Appl. Catal. A., **160** (1997) 99.
- [5] R.Dickman, Phys. Rev. A., **34** (1986) 4246.
- [6] I.M.Mryglod, I.S.Bzovska, J. Phys., **52** (2007) 466.
- [7] A.Chaudhari, C.C. S.Yan, S.L.Lee, Catalysis Today., **97** (2004) 89.
- [8] E.V. Albano, Eur. Phys. J. B., **9** (1999) 685.
- [9] R.M.Ziff, K.Fichthorn, E.Gulari, J.Phys., **24** (1991) 3729.
- [10] E.V.Albano, M.A.Munoz, Phy. Rev. E., **63** (2001) 31104.
- [11] E.V.Albano, Appl. Phys., **55** (1992) 227.
- [12] M.Henkel, H.Hinrichsen, S. Lubeck, Theoretical and Mathematical physics Non- equilibrium Phase Transitions, Springer., **1**(2008), 82.
- [13] I.Sinha , A.K.Mukherjee, Physica A., **389**(2010) 3128.
- [14] J.Cortes, E.Valencia, Phys. Rev. E., **68** (2003) 16111.
- [15] R.M. Ziff, E. Gulari, Y.Barshad, Phys. Rev., **56** (1986) 2553.
- [16] I.M.Sobol, A primer of the Monte Carlo method, CRC Inc. (1994).
- [17] I.Buvat, D.Lazaro, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A., **569** (2006) 323.
- [18] R.Boel, L.Mihaylova, Transportation Research Part B., **40** (2006) 319.
- [19] R.Y.Rubinstein, Simulation and the Monte Carlo Method, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1981).
- [20] C.Bowen, D.L.Hunter, N.Jan, Journal of Statistical Physics, **69**(1992)1100.
- [21] Z.Zheng, R.M.Stephens, R.D.Braatz, R.C.Alkire , L.R.Petzold, J. Comp. Phys., **227** (2008) 5184.
- [22] A.P.J.Jansen, Computer Physics Communications., **86** (1995) 1.
- [23] K.M Khana, E.V.Albano, Chem. Phys., **276** (2002) 129.
- [24] D.M.Leiva, P.L.D.López-Carreño, Revista Colombiana de Fisica, **33** (2001)170.
- [25] B.J.Brosilow, E.Gulari, R. M.Ziff, J. Chem. Phys., **98**(1993) 674.



***CONCLUSION GENERALE***

Une des raisons du développement rapide des méthodes de simulation est le fait que nous étudions de plus en plus des systèmes très complexes. La théorie ne peut, dans la plupart des cas, apporter des réponses claires et satisfaisantes. Souvent, elle a recours à des approximations.

La simulation permet alors de tester la validité de ces approximations théoriques et de proposer des mécanismes qui permettent à la théorie d'améliorer à son tour les modèles. Elle permet une comparaison quantitative avec des données expérimentales. Les systèmes réels sont souvent complexes, mais dans beaucoup de cas, seul un petit nombre de paramètres interviennent dans les propriétés du matériau étudié.

Actuellement, la simulation numérique occupe une place aussi importante que la théorie et l'expérience. C'est la troisième voie qui complète ces deux dernières.

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié au moyen de la technique de simulation de Monte Carlo (MC), la réaction catalytique de l'oxydation de monoxyde de carbone CO, le modèle proposé étant celui de Ziff, Gulari et Barshad (ZGB). Cette réaction est simulée dans un réseau carré de taille  $L \times L$ , suivant le mécanisme cinétique de Langmuir Hinshelwood (L-H) pour déduire le taux de recouvrement de CO et de O ainsi que les limites de la zone réactive, P1 et P2.

Nous avons abordé la simulation, en considérant une molécule (CO ou O<sub>2</sub>), en phase gazeuse, choisie aléatoirement. De même, un ou deux emplacements adjacents dans le réseau, sont aléatoirement choisis selon que la molécule adsorbée soit CO ou O<sub>2</sub>. Les voisins les plus proches de la molécule adsorbée sur un site actif, sont aléatoirement examinés pour s'assurer la faisabilité de la réaction. La formation de la molécule de CO<sub>2</sub> est ensuite suivie d'une désorption permettant de libérer les deux emplacements préalablement occupés (par les molécules de CO et de O<sub>2</sub>).

Notre objectif était de comprendre le mécanisme d'adsorption d'une molécule (CO) sur un réseau bidimensionnel  $L \times L$  et de trouver des diagrammes de transition de phases qui nous permettraient de déterminer les pressions partielles de CO, menant à l'empoisonnement des sites actifs.

La méthode de simulation de (MC), employée par Ziff-Gulari-Barshad (ZGB), prouve que le système possède trois états d'équilibre:

- ❖ Pour des valeurs de **PCO** < **P1**: Le réseau est complètement couvert par des particules de O, la surface est dite empoisonnée par O<sub>2</sub>.
- ❖ Pour **PCO** > **P2**: Le réseau est complètement couvert par CO, la surface est, dans ce cas, empoisonnée par CO.
- ❖ Pour **P1** < **PCO** < **P2** : le système est dans la zone réactive.

Comme perspectives à ce travail, nous comptons:

- Comprendre le mécanisme d'adsorption d'une molécule sur une surface métallique; cette étape est extrêmement importante du fait que le choix du plan réticulaire et de celui des modes d'adsorption jouent un rôle très important dans la sélectivité.
- Effectuer un test d'optimisation du catalyseur qui nous conduirait au meilleur rendement, pour une réaction que nous choisirons pour sa simplicité, aussi bien la molécule que la surface métallique.
- Etudier l'influence de la diffusion des réactifs (CO et O<sub>2</sub>) sur le taux de recouvrement de la surface du catalyseur et sur le rendement de la réaction de l'oxydation de CO.
- Etudier l'influence de la désorption de CO sur le déroulement physique de la réaction catalytique:  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ .

***ANNEXE***

---

**CODE EN LANGAGE «C», POUR L'OXYDATION DE CO SUR UN RESEAU BIDIMENSIONNEL LXL**

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>

#define ROWS L
#define COLS L
#define FREE 0x00
#define _AS_ 0x01 /* O2 */
#define _BS_ 0x02 /* CO */

int main()
{
    int col,
        row,
        numRows,
        numCols,
        maxMcSteps;

    double
        PCO;

    int nnI,
        nnJ,
        numO,
        numCO,
        coCol,
        coRow,
        yield,
        mcStep,
        rowCol,
        rIndex,
        theRow,
        theCol,
        adsRow,
        adsCol,
        adjCol,
        adjRow,
        nnIndex,
        nnSites[4];

    double
        thetaO,
        thetaCO;

    unsigned char
        surface[ROWS][COLS];
```

```

scanf( "%d%d%d", &numCols, &numRows, &maxMcSteps );
scanf( "%lf", &PCO );

numRows = ROWS;
numCols = COLS;

srand( time(NULL) );
for( row=0; row < numRows; row++ )
{
    for( col=0; col < numCols; col++ )
    {
        surface[row][col] = FREE;
    }
}

for( mcStep=0; mcStep < maxMcSteps; mcStep++ )
{
    for( rowCol=0; rowCol < numRows*numCols; rowCol++ )
    {
        yield = 0;
        if( ((double)rand())/RAND_MAX <= PCO )
        {
            /* C'est la molécule de CO */
            adsRow = rand()%numRows;
            adsCol = rand()%numCols;
            if( surface[adsRow][adsCol] == FREE )
            {
                surface[adsRow][adsCol] = _BS_;

                /* Examinons les 4 premiers voisins... */
                nnI = 0;
                if( surface[adsRow][(adsCol+1+numCols)%numCols] == _AS_ )
                    nnSites[nnI++] =
                        adsRow*numCols + (adsCol+1+numCols)%numCols;

                if( surface[adsRow][(adsCol-1+numCols)%numCols] == _AS_ )
                    nnSites[nnI++] =
                        adsRow*numCols + (adsCol-1+numCols)%numCols;

                if( surface[(adsRow-1+numRows)%numRows][adsCol] == _AS_ )
                    nnSites[nnI++] =
                        ((adsRow-1+numRows)%numRows)*numCols + adsCol;

                if( surface[(adsRow+1+numRows)%numRows][adsCol] == _AS_ )
                    nnSites[nnI++] =
                        ((adsRow+1+numRows)%numRows)*numCols + adsCol;

                if( nnI )
                {

```

```

/* Reaction... */
    rIndex = rand()%nnI;
    theRow = nnSites[rIndex]/numCols;
    theCol = nnSites[rIndex]%numCols;
    surface[adsRow][adsCol] = FREE;
    surface[theRow][theCol] = FREE;
    yield = 1;
}
}
}
else
{
    /* C'est la molecule d'O2 */
    adsRow = rand()%numRows;
    adsCol = rand()%numCols;
    if( surface[adsRow][adsCol] == FREE )
    {
        /* Y'a-t-il un 2ieme site libre? */
        nnI = 0;
        if( surface[adsRow][(adsCol+1+numCols)%numCols] == FREE )
            nnSites[nnI++] =
                adsRow*numCols + (adsCol+1+numCols)%numCols;

        if( surface[adsRow][(adsCol-1+numCols)%numCols] == FREE )
            nnSites[nnI++] =
                adsRow*numCols + (adsCol-1+numCols)%numCols;

        if( surface[(adsRow+1+numRows)%numRows][adsCol] == FREE )
            nnSites[nnI++] =
                ((adsRow+1+numRows)%numRows)*numCols + adsCol;

        if( surface[(adsRow-1+numRows)%numRows][adsCol] == FREE )
            nnSites[nnI++] =
                ((adsRow-1+numRows)%numRows)*numCols + adsCol;

        if( nnI > 0 )
        {
            /* Choisir un site adjacent */
            rIndex = rand()%nnI;
            adjRow = nnSites[rIndex]/numCols;
            adjCol = nnSites[rIndex]%numCols;
            surface[adsRow][adsCol] = _AS_;
            surface[adjRow][adjCol] = _AS_;

            /* Essayons de faire une réaction pour chacun des O... */
            nnJ = 0;
            if( surface[adsRow][(adsCol+1+numCols)%numCols] == _BS_ )
                nnSites[nnJ++] =
                    adsRow*numCols + (adsCol+1+numCols)%numCols;

```

```

if( surface[adsRow][(adsCol-1+numCols)%numCols] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    adsRow*numCols + (adsCol-1+numCols)%numCols;

if( surface[(adsRow+1+numRows)%numRows][adsCol] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    ((adsRow+1+numRows)%numRows)*numCols + adsCol;

if( surface[(adsRow-1+numRows)%numRows][adsCol] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    ((adsRow-1+numRows)%numRows)*numCols + adsCol;

if( nnJ > 0 )
{
  /* On vient de trouver un 1ier CO voisin */
  rIndex = rand()%nnJ;
  coRow = nnSites[rIndex]/numCols;
  coCol = nnSites[rIndex]%numCols;

  surface[adsRow][adsCol] = FREE;
  surface[coRow][coCol] = FREE;
  yield = 1;
}

/* 2ieme réaction si possible... */
nnJ = 0;
if( surface[adjRow][(adjCol+1+numCols)%numCols] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    adjRow*numCols + (adjCol+1+numCols)%numCols;

if( surface[adjRow][(adjCol-1+numCols)%numCols] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    adjRow*numCols + (adjCol-1+numCols)%numCols;

if( surface[(adjRow+1+numRows)%numRows][adjCol] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    ((adjRow+1+numRows)%numRows)*numCols + adjCol;

if( surface[(adjRow-1+numRows)%numRows][adjCol] == _BS_ )
  nnSites[nnJ++] =
    ((adjRow-1+numRows)%numRows)*numCols + adjCol;

if( nnJ > 0 )
{
  /* On vient de trouver un 2ieme CO voisin */
  rIndex = rand()%nnJ;
  coRow = nnSites[rIndex]/numCols;
  coCol = nnSites[rIndex]%numCols;
  surface[adjRow][adjCol] = FREE;
  surface[coRow][coCol] = FREE;
}

```

```
        yield = yield + 1;
    }
}
}
}
}

/* Calculons le de recouvrement pour chaque espèce... */
numO = 0;
numCO = 0;
for( row=0; row < numRows; row++ )
{
    for( col=0; col < numCols; col++ )
    {
        if( surface[row][col] == _AS_ )
            numO = numO + 1;
        else if( surface[row][col] == _BS_ )
            numCO = numCO + 1;
    }
}

thetaO = (double)numO / (numRows*numCols);
thetaCO = (double)numCO / (numRows*numCols);

printf( "Theta(O) = %lf Theta(CO) = %lf", thetaO, thetaCO );

return 0;
}.
```