

# La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique

## II - Simulation des polymérisations en chaîne par la méthode de Monte Carlo

**Thierry Hamaide\*** chargé de recherche

**Summary :** *The computer-assisted polymerization : a new teaching aid  
II - Polymerization simulation by the Monte Carlo method*

*The Monte Carlo method is a well-suited tool for solving problems that may become rather hard to achieve by analytic methods, such as the integration of differential equations coming from some more complicated kinetic schemes. In the polymerization field, it allows to build a macromolecule step by step and provides an estimate of some statistical parameters of the polymer sample, such as the molecular weight distribution and the composition drift if any. This paper proposes first an application of this method for modelling the anionic polymerization as well as the perturbation of the related molecular weight distribution when adding a transfer agent. The second part describes the use of this method to the copolymerization in order to derive the sequence distribution. Results are then compared with those obtained from the numerical integration of the copolymer equation. Therefore, the Monte Carlo approach appears to be a convenient technique in order to understand some concepts of the polymerization processes and would constitute a meaningful addition in a Polymer Synthesis course.*

**Mots clés :** *Méthode de Monte Carlo, algorithme de simulation de polymérisation, distribution des séquences.*

**Key-words :** *Monte Carlo method, polymerization simulation algorithm, sequence distribution.*

**L**a description des procédés de polymérisation fait souvent appel à des équations différentielles dont la résolution analytique peut s'avérer parfois délicate. À côté des méthodes numériques d'intégration de ces équations différentielles, la méthode de Monte Carlo constitue un outil d'autant plus performant que la puissance des micro-ordinateurs et leur mémoire disponible ne cesse d'augmenter.

Pour illustrer le premier point, un algorithme de calcul avait été proposé dans un article précédent pour l'intégration numérique de l'équation de copolymérisation de façon à suivre l'évolution de la composition du milieu réactionnel et du copolymère en tenant compte de la dérive de composition [1]. Une autre approche consiste à modéliser les actes chimiques élémentaires, à savoir les additions successives des monomères sur les centres actifs par la méthode de Monte Carlo.

Le but de cet exposé est de montrer qu'il est possible de mettre en œuvre facilement une telle approche dans le

domaine de la chimie de polymérisation. On retrouve ainsi les résultats obtenus par intégration numérique de l'équation de copolymérisation. Plus intéressante et pédagogique à notre sens sera l'utilisation de cette méthode pour modéliser une polymérisation anionique vivante et calculer la distribution des masses molaires. On montrera comment évolue cette distribution lorsque d'autres processus chimiques viennent perturber le schéma réactionnel de base.

Ces simulations sont très faciles à mettre en œuvre en pratique et demandent des moyens informatiques relativement limités. Pour l'étudiant, elles constituent un outil inégalable pour montrer que les macromolécules constituent avant tout un ensemble statistique dont on peut calculer certaines valeurs moyennes. Il est possible de construire pas à pas les chaînes polymères et de visualiser ainsi leur microstructure. De façon plus générale, cet exposé peut constituer

\* Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation - CNRS, ESCPE Lyon, bât. 308F2, 43, bd du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.82. Fax : 04.72.43.17.68. E-mail : hamaide@cpp.cpe.fr

une première approche de la méthode de Monte Carlo [2] sans pour autant avoir à développer ses fondements mathématiques [3].

## Principe de la méthode de Monte Carlo. Premières applications

### Principe

On considère deux événements A et B pouvant avoir lieu avec les probabilités respectives  $P_A$  et  $P_B$ . Si ces deux événements sont incompatibles, les deux probabilités sont complémentaires ( $P_A + P_B = 1$ ). La méthode de Monte Carlo permet de choisir lequel des deux événements aura lieu en comparant la valeur d'une variable aléatoire distribuée uniformément sur l'intervalle [0,1] avec celle des deux probabilités : si la valeur de la variable aléatoire est inférieure à celle de  $P_A$ , alors l'événement A aura lieu ; dans le cas contraire, l'événement B se produira (figure 1). Une suite d'événements sera simulée par une série de tirages de nombres aléatoires, d'où l'appellation « méthode de Monte Carlo » par analogie avec les séries de nombres obtenues par le jeu de la roulette.

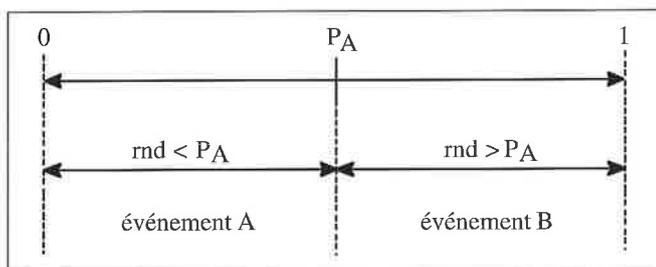


Figure 1 - Principe de la méthode de Monte Carlo.

### Polymérisation anionique vivante

Une première application particulièrement représentative de l'intérêt de cette méthode dans le domaine de la polymérisation consiste à simuler une polymérisation anionique de type vivant dont l'une des caractéristiques est l'absence de réactions de terminaison. Le nombre de chaînes reste constant, égal au nombre de centres actifs mis en jeu initialement et les monomères se distribuent statistiquement sur ceux-ci (équation 1) de telle sorte que le degré de polymérisation augmente linéairement avec la conversion. Il est alors intéressant de comparer la distribution obtenue avec la distribution théorique de type Poisson [4].



Équation 1 - Schéma de principe de la polymérisation anionique vivante.

La méthode de Monte Carlo simule l'assemblage des unités monomères pour former les macromolécules. Il faut donc utiliser un nombre fini suffisamment élevé pour que l'échantillon ainsi obtenu soit représentatif d'un échantillon réel (10 mL d'une solution 0,001 M représente  $10^{-5}$  mole de

monomère, soit  $\approx 6,02 \cdot 10^{18}$  molécules). Un nombre de monomères de l'ordre de  $10^5$  ou  $10^6$  molécules peut suffire pour traiter le problème. Selon le nombre de résultats à garder en mémoire et la précision demandée, on peut effectuer plusieurs boucles sur un nombre plus restreint, mais cependant significatif, de monomères.

Les probabilités à considérer sont très simples à établir dans ce cas puisqu'il s'agit de définir un nombre de centres actifs sur lesquels viendront s'additionner les monomères. Le rapport du nombre de monomères au nombre de centres actifs donnera le degré de polymérisation moyen en nombre  $\overline{DP}_n$ . Soit N le nombre de centres actifs. La probabilité pour un monomère de s'additionner sur l'un des N centres actifs est égale à  $1/N$  si l'on suppose l'équitractivité des sites. On partage l'intervalle [0,1] en N segments correspondant à chacun des centres actifs et l'ordinateur tire un nombre aléatoire sur cet intervalle [5]. La position de ce nombre sur l'intervalle [0,1] désignera le centre actif devant donner lieu à une réaction de propagation (figure 2). Plus simplement, on tirera un nombre aléatoire dans l'intervalle [1,N] qui indiquera directement le centre actif à considérer.

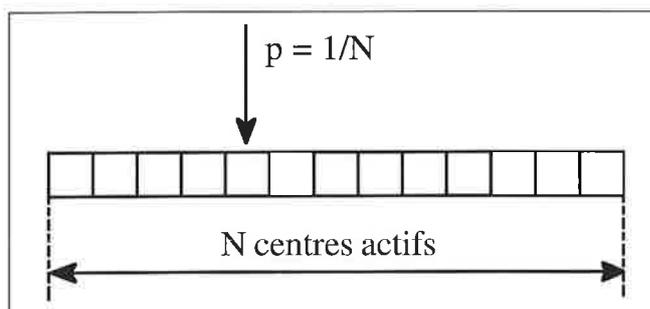


Figure 2 - L'équitractivité des centres actifs conduit à l'équiprobabilité des réactions d'addition.

La figure 3 permet de mettre en évidence le bon accord entre la distribution des longueurs des chaînes obtenues par simulation et la distribution de Poisson correspondante [6] centrée sur le degré moyen de polymérisation en nombre m :

$$C_k = \frac{m^k}{k!} e^{-m} = \frac{m}{k} C_{k-1}$$

On peut aussi calculer les degrés de polymérisation moyen en nombre et en poids des chaînes ainsi obtenues par simulation. On établit les correspondances entre les formules classiques et l'échantillon polymère,  $L[i]$  étant le degré de polymérisation en nombre de la chaîne i.

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \rightarrow \frac{\sum_{i=1}^N L[i]}{N} \quad \overline{DP}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i n_i} \rightarrow \frac{\sum_{i=1}^N L[i] \cdot L[i]}{\sum_{i=1}^N L[i]}$$

### Polymérisation anionique avec transfert

La méthode de Monte Carlo permet de rendre compte facilement de l'effet de l'addition d'un agent de transfert (équation 2) et de calculer aisément la distribution des masses molaires alors que la résolution analytique des

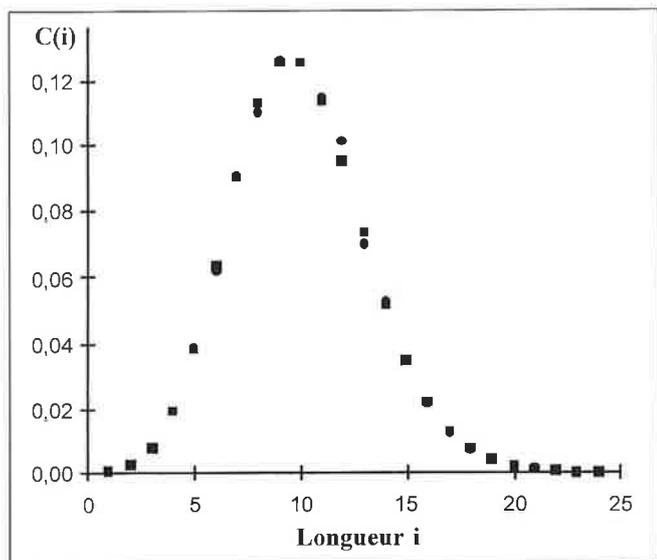
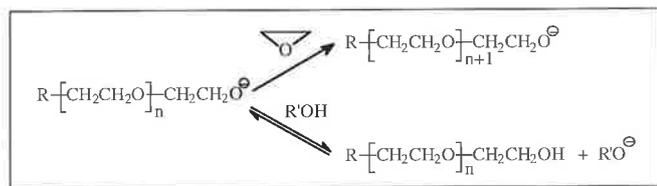


Figure 3 - Distribution de la longueur des chaînes en polymérisation anionique obtenue par simulation (rapport [monomères]/[centres actifs] = 10 ; résultats obtenus avec 5 boucles successives mettant chacune en œuvre 3 000 centres actifs ●) et distribution de Poisson centrée sur 10 (■). C(i) : concentration molaire normalisée.



Équation 2 - Exemple de polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène avec transfert. Le centre actif est un alcoolate qui peut donner lieu soit à une nouvelle réaction de propagation avec une molécule d'oxyde d'éthylène, soit à une réaction de transfert avec un composé à fonction alcool (on notera que toute chaîne polymère ayant subi une réaction de transfert devient une macromolécule fonctionnalisée par un groupe alcool et devient donc elle-même un agent de transfert).

équations différentielles dérivées du schéma cinétique est plus délicate. Le nombre de chaînes polymères est alors égal à la somme des centres actifs et des agents de transfert. Le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrit donc :

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{[\text{Monomère}]}{[\text{Centres actifs}] + [\text{Alcool}]} \cdot \text{Conversion}$$

Il suffit alors d'insérer une deuxième procédure à la procédure de base décrite ci-dessus qui tiendra compte de la probabilité d'échange  $p$  : une fois la chaîne choisie, on tire un nombre aléatoire dans l'intervalle [0,1] à comparer à la probabilité d'échange. La figure 4 montre l'évolution de la distribution des degrés de polymérisation moyens avec la probabilité d'échange. Chaque chaîne a d'autant plus de chances de passer la même fraction de temps sous forme

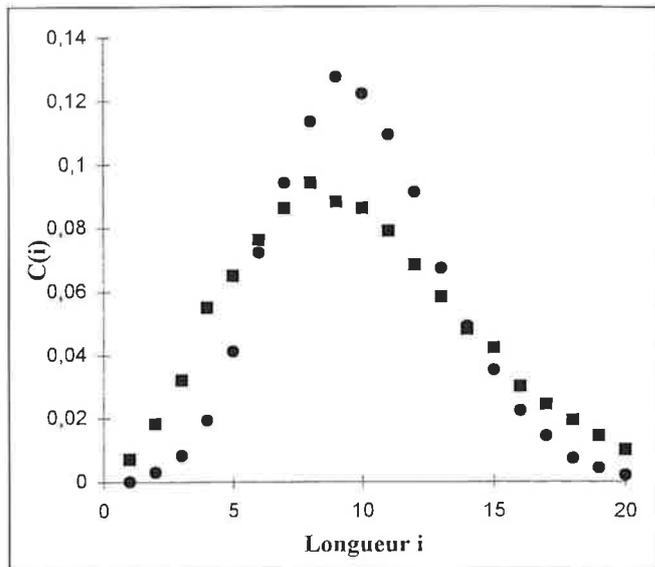


Figure 4 - Influence de la probabilité d'échange sur la largeur de la distribution.  $p = 0,05$  ;  $I = 1,1$  (●) et  $0,60$  ;  $I = 1,24$  (■). C(i) : concentration molaire normalisée.

d'alcoolate, et donc de subir une réaction de propagation, que cette probabilité est faible. On note alors un rétrécissement de la distribution.

### Application à la copolymérisation

L'application à la copolymérisation est immédiate. Dans le cas du modèle terminal de Lewis et Mayo, les probabilités pertinentes sont les probabilités conditionnelles d'addition des monomères sur les centres actifs :



Un centre actif donné, par exemple de type  $\text{A}^*$ , peut réagir avec un monomère A ou un monomère B avec les probabilités conditionnelles respectives  $P_{aa}$  et  $P_{ab}$ . Le tableau 1 rapporte les expressions de ces probabilités conditionnelles qui s'écrivent simplement en fonction des rapports molaires  $x = [\text{A}]/[\text{B}]$  et des rapports de réactivité  $r_i = k_{ii}/k_{ij}$ .

### Copolymérisation anionique

L'algorithme du calcul est une extension de l'algorithme précédent qui utilisera les diverses probabilités conditionnelles  $P_{ij}$  au lieu de la seule probabilité d'échange. On utilisera un nombre fini de centres actifs et chaque chaîne sera construite pas à pas. Pour cela, on choisira d'abord la chaîne sur laquelle sera additionnée la nouvelle unité monomère. Pour chaque chaîne en croissance, il est nécessaire de connaître la dernière unité monomère insérée, laquelle déci-

Tableau I - Réactions chimiques et probabilités conditionnelles (noter que ces probabilités sont complémentaires deux à deux :  $P_{ii} + P_{ij} = 1$ ).

$-\text{A}^* + \text{B} \longrightarrow -\text{AB}^*$	$-\text{A}^* + \text{A} \longrightarrow -\text{AA}^*$	$-\text{B}^* + \text{B} \longrightarrow -\text{BB}^*$	$-\text{B}^* + \text{A} \longrightarrow -\text{BA}^*$
$P_{ab} = \frac{1}{1 + r_a x}$	$P_{aa} = \frac{r_a x}{1 + r_a x}$	$P_{bb} = \frac{r_b / x}{1 + r_b / x}$	$P_{ba} = \frac{1}{1 + r_b / x}$

dera du couple de probabilités conditionnelles à considérer ( $P_{aa}$ ,  $P_{ab}$ ) ou ( $P_{bb}$ ,  $P_{ba}$ ) ainsi que la nature des trois dernières unités insérées pour connaître la distribution des séquences en termes de triades. La nature de la première unité insérée dans chaque chaîne est obtenue à partir de l'équation de Skeist. La figure 5 montre le principe de ce choix lorsque le centre actif est de type  $A^*$ . L'organigramme est détaillé dans la figure 6.

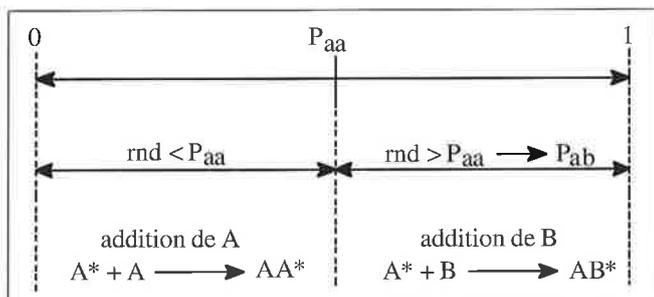


Figure 5 - Principe de la méthode de Monte Carlo appliquée à la copolymérisation. Le centre actif, ici  $A^*$ , détermine le couple de probabilités conditionnelles à considérer ( $P_{aa}$  et  $P_{ab}$ ).

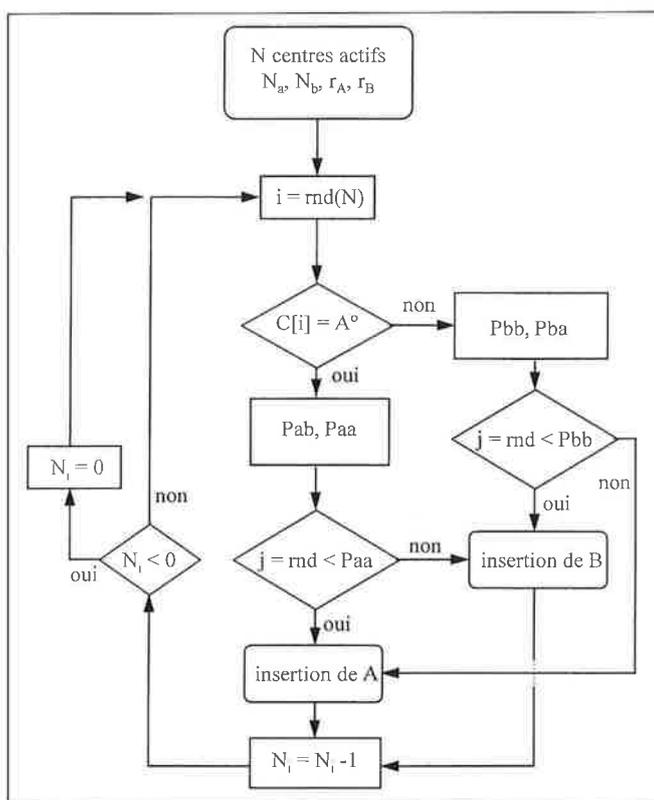


Figure 6 - Organigramme de la simulation d'une copolymérisation par la méthode de Monte Carlo. Les données initiales sont le nombre de centres actifs, la quantité en monomères et les rapports de réactivité.

Cette méthode permet donc de suivre pas à pas la construction des chaînes polymères. On observe ainsi la dérive de composition le long de chacune des chaînes polymères et on comptabilise les événements au fur et à mesure de leur apparition. La distribution des séquences et leur longueur moyenne se fait donc naturellement en cours de calcul. Il ne faut pas oublier de recalculer les valeurs des probabilités conditionnelles avant chaque nouveau tirage puisque leurs expressions dépendent du rapport molaire  $x$  qui est une

valeur instantanée ( $x$  varie au cours de la polymérisation puisque les monomères ne se consomment pas à la même vitesse).

## Distribution des séquences

### Le problème du stockage des informations

L'analyse de la distribution des séquences permet d'illustrer le problème du stockage des informations résultant de la simulation. Même si les capacités de mémoire des micro-ordinateurs augmentent de jour en jour, il est bon de prendre l'habitude de ne garder en mémoire que les informations pertinentes et nécessaires.

Puisque le principe de la méthode consiste à construire les macromolécules par additions successives d'unités monomères, chaque nouvelle addition étant gouvernée par les probabilités conditionnelles d'addition, deux solutions sont envisageables pour déterminer la distribution des séquences. La première consiste à stocker en mémoire la microstructure de la chaîne entière, c'est-à-dire l'enchaînement de toutes les unités monomères, au fur et à mesure de sa construction, puis de comptabiliser dans autant de compteurs que nécessaire les diverses séquences en « lisant » les unités insérées le long de la chaîne. Cette solution occupe en mémoire autant d'octets que la chaîne comprend de caractères [7], soit finalement autant d'octets que le nombre d'unités monomères initial. Une méthode plus élégante consiste à examiner les nouvelles séquences formées de façon dynamique, c'est-à-dire au fur et à mesure de leur construction, et d'incrémenter le compteur concerné. Dans le cas du comptage des triades, cette méthode demande de ne garder en mémoire que les trois dernières unités insérées, soit 3 octets.

### Le calcul des séquences

Une façon pratique de comptabiliser rapidement les séquences est d'effectuer les calculs en base  $n$  pour une copolymérisation de  $n$  monomères et d'affecter un nombre entier à chaque monomère. Ainsi, la copolymérisation de deux monomères utilisera un calcul en base 2, le premier monomère étant référencé 0 et le deuxième 1.

Chacune des quatre diades sera repérée par un indice  $s$  tel que  $s = 2i + j + 1$  ( $i, j = 0, 1$ ) et leur nombre respectif sera stocké dans un tableau  $D[s]$ . De même, chaque triade sera repérée par un indice  $s = 4i + 2j + k + 1$  ( $i, j, k = 0, 1$ ) et leur nombre respectif stocké dans un tableau  $T[s]$ . Par exemple, le nombre de triades de type 110 sera placé dans l'élément  $T[7]$  du tableau.

Le tableau II visualise les chaînes polymères obtenues à partir d'un échantillon de 200 unités monomères réparties sur 10 centres actifs pour une conversion de 95 % (soit 190 unités polymérisées). La distribution des diades et triades est rapportée dans le tableau III. Les rapports de réactivité sont  $r_A = 3,0$  ;  $r_B = 0,25$ . Le faible nombre d'unités monomères impliquées dans ce calcul exclut toute comparaison avec un résultat expérimental tel que la RMN, mais

**Tableau II** - Visualisation des chaînes obtenues par copolymérisation à 95 % de conversion. Les deux monomères A et B, introduits en quantité équimolaire, sont représentés par les chiffres 0 et 1, l'amorceur par le chiffre 2.  $r_A = 3,0$ ;  $r_B = 0,25$ . La deuxième colonne indique la longueur de chaque chaîne (amorceur non-compris).

2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 0 1 1 1 0 1 0 0 1 0 0 0 0	23
2 0 1 0 1 1 0 1 1 0 1 1 0 0 0 1 1 0 1 0 0 1	21
2 0 1 0 0 0 1 1 0 0 0 0 1 1 1 1 0 1	17
2 0 1 0 1 1 1 1 0 1 0 0 0 1 0	14
2 0 1 0 1 1 1 0 1 1 1 0 1 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0	23
2 0 0 1 1 1 1 0 1 1 0 0 1 1 0 0 0	17
2 1 1 1 1 1 0 0 1 0 1 0 1 1 0 0 0 1 0 0	19
2 1 1 1 0 1 1 0 1 0 1 1 1 1 0 1 0 1 1 0	19
2 1 0 1 1 0 1 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0	17
2 1 1 1 1 1 1 0 1 0 0 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0	20
<b>Total</b>	<b>190</b>

**Tableau III** - Distribution des séquences dans les chaînes polymères du tableau II. Comptabilisation des diades et triades (les séquences terminales sont indiquées entre parenthèses).

Séquence		Total
Diades	00 01 10 11	
Nombre	34 (6) 10 (2) 43 (2) 53 (0)	170 (10)
Triades	000 001 010 011 100 101 110 111	
Nombre	17 (5) 11 (1) 19 (1) 20 (0) 16 (1) 25 (1) 23 (1) 29 (0)	160 (10)

permet de vérifier « à la main » la justesse du programme de simulation. On peut en particulier constater que les équations de base suivantes sont vérifiées :

Nombre de diades = nombre de monomères - nombre de chaînes

Nombre de triades = nombre de monomères - 2.nombre de chaînes.

La représentativité de la simulation sera augmentée (et donc éventuellement comparable avec l'expérience) en effectuant plusieurs fois d'affilée cette procédure en sommant les résultats obtenus à chaque tour. Ce programme devient aussi intéressant car il permet de comptabiliser les séquences terminales, souvent observables en RMN du <sup>13</sup>C car donnant lieu à des raies supplémentaires dans le cas des oligomères de faible degré de polymérisation. Enfin, cette méthode est particulièrement utile pour modéliser des chaînes polymères de faible degré de polymérisation : dans ce cas, la longueur moyenne des séquences n'est plus égale

à  $(P_{ij})^{-1}$  puisque les sommations de type  $\sum_{i=0}^{\infty} p^i = \frac{1}{1-p}$  avec  $p < 1$  ne sont plus valables.

### Application à la copolymérisation radicalaire

Le fait de garder le même nombre fini de centres actifs pendant toute la réaction peut donner à penser que cette méthode est inadéquate pour modéliser une copolymérisation radicalaire. En fait, le traitement cinétique de la copolymérisation qui repose sur le modèle de Lewis et Mayo ne tient pas compte du nombre de chaînes mises en œuvre et fait abstraction des réactions de terminaison de chaîne. La notion de longueur de chaîne n'est donc pas à prendre en compte dans ce cas. Il y aura toujours une distribution des monomères sur une certaine quantité de centres actifs, que ceux-ci soient tous présents en début de réaction (cas de l'amorçage instantané en polymérisation anionique) ou apparaissent en cours de réaction (par exemple par décomposition thermique d'un amorceur radicalaire). En polymérisation anionique, la dérive de composition sera observée le long de chaque macromolécule. Un système radicalaire donnera des chaînes de même composition chimique pendant un petit intervalle (par exemple de l'ordre de la durée de vie d'un radical). Les chaînes obtenues l'instant suivant auront aussi toutes la même composition globale, mais différente de celle des chaînes synthétisées pendant l'intervalle de temps précédent.

Les tableaux IV et V montrent les résultats obtenus par simulation en reprenant l'exemple de la copolymérisation sty-

**Tableau IV** - Calcul de la distribution des diades pour le système styrène (A) - méthacrylate de méthyle (B) avec 20 % de styrène initialement.  $r_S = 0,53$ ,  $r_{MMA} = 0,45$ .  $\langle F_S \rangle$  est la fraction molaire moyenne en styrène dans le copolymère.

Q	$\langle F_S \rangle$	BB	BA	AB	AA
		00 D[1]	01 D[2]	10 D[3]	11 D[4]
10	0,281	0,471	0,249	0,249	0,031
30	0,272	0,485	0,243	0,243	0,029
50	0,259	0,505	0,235	0,235	0,026
70	0,243	0,535	0,221	0,221	0,023
90	0,218	0,582	0,200	0,200	0,018

**Tableau V** - Calcul de la distribution des triades pour le système styrène (A) - méthacrylate de méthyle (B) avec 20 % de styrène initialement.  $r_S = 0,53$ ,  $r_{MMA} = 0,45^*$ . Les deux dernières lignes permettent de comparer avec les résultats obtenus par intégration numérique\*\*.

Q	Triades							
	BBB 000 T[1]	BBA 001 T[2]	BAB 010 T[3]	BAA 011 T[4]	ABB 100 T[5]	ABA 101 T[6]	AAB 110 T[7]	AAA 111 T[8]
10	0,305	0,163	0,219	0,030	0,163	0,086	0,030	0,004
30	0,322	0,162	0,216	0,026	0,162	0,080	0,026	0,004
50	0,346	0,160	0,210	0,023	0,160	0,073	0,023	0,003
70	0,381	0,155	0,200	0,021	0,155	0,065	0,021	0,002
90	0,438	0,144	0,182	0,017	0,144	0,055	0,017	0,002
10	0,302	0,163	0,223	0,029	0,163	0,088	0,029	0,004
90	0,439	0,144	0,182	0,017	0,144	0,055	0,017	0,018

\*La distribution des séquences correspondant à ce cas avait été traitée par intégration numérique dans l'article précédent.

\*\*La distribution des triades est ici normalisée : la somme des triades est égale à 1 et non pas à la conversion (résultat brut du calcul) comme dans l'article précédent.

rène-méthacrylate de méthyle traitée dans l'article précédent, ce qui permet de mettre en évidence la parfaite corrélation entre les deux méthodes. Enfin, on vérifie bien la réversibilité des diades ( $AB = BA$ ) et triades ( $BBA = ABB$  ainsi que  $BAA = AAB$ ) qui avait été déduite du calcul des probabilités.

## Conclusion

Les étudiants ont ainsi en main un outil performant pour construire des chaînes polymères et « toucher du doigt » les objets qu'ils ont eux-mêmes créés. Ils peuvent ainsi constater qu'une réaction de polymérisation est par nature statistique, avec pour conséquence le fait que les chaînes n'ont pas toutes la même longueur, et donc la même masse molaire, contrairement aux « petites » molécules parfaitement bien définies de la chimie organique, d'où la notion de distribution des masses molaires. L'application de cette méthode à la polymérisation anionique, qui met en évidence la distribution des masses molaires et le bon accord avec le modèle théorique, illustre bien ce concept fondamental. L'extension à la copolymérisation tant ionique que radicalaire se fait facilement et permet d'obtenir facilement la distribution des séquences.

## Notes et références

- [1] La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique. Application à la simulation de la dérive de composition et de distribution des séquences dans les copolymères, *L'Actualité Chimique*, **1997**, 5, p. 29-33.
- [2] On trouvera une bonne introduction générale de la méthode de Monte Carlo et de ses applications dans *l'Encyclopaedia Universalis*, **1989**, 21, p. 31.
- [3] On pourra trouver des justifications mathématiques dans plusieurs ouvrages, par exemple G.G. Lowry, *Markov chains and Monte Carlo calculations in polymer science*, M. Dekker, New York, **1970**.
- [4] On pourra trouver l'établissement de la loi de Poisson à partir des équations cinétiques dans, par exemple, *Polymer Synthesis*. P. Rempp, E.W. Merrill, Hüthig & Wepf, Bâle, **1991**. La distribution des monomères sur un nombre constant de centres actifs est analogue à celle de  $p$  objets dans  $n$  cases et suit une loi binômiale. Quand le nombre de variables tend vers l'infini tout en conservant une valeur finie de la moyenne, la loi binômiale tend vers la loi de Poisson.
- [5] Pour cela, on utilise la fonction *Rnd* (Basic et Turbo Pascal). Pour éviter la répétition de la même combinaison de nombres aléatoires, il faut initialiser le générateur interne de nombres aléatoires (*Randomize*).
- [6] Noter la formule de récurrence qui permet de calculer facilement chacun des termes de la distribution sans avoir à calculer la factorielle.
- [7] Chaque unité monomère est ici stockée sous la forme d'un caractère ou d'une variable de type Byte occupant un octet en mémoire.

## Erratum

Dans l'article « La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique. Application à la simulation de la dérive de composition et de la distribution des séquences dans les copolymères » de Th. Hamaide (mai 1997), les formules (4) et (5) sont erronées.

Il faut lire :

$$P_{ab} = \frac{1}{1 + r_a x} \quad (4)$$

$$P_{aa} = \frac{k_{aa} [A]}{k_{aa} [A] + k_{ab} [B]} \quad (5)$$