

Irréversibilité et mécanique quantique

Ilya Prigogine⁽¹⁾

Cet extrait est l'introduction d'un article écrit par Ilya Prigogine en 1987, paru dans un numéro spécial du Journal de Chimie Physique lors de la retraite officielle d'Adolphe Pacault⁽²⁾.

C' est un plaisir de contribuer à ce volume publié en l'honneur de mon collègue et ami Adolphe Pacault. Je garde un souvenir très vivace des conversations que nous avons eues à Stockholm en 1967, à l'occasion d'une conférence Nobel. Je crois que c'est à ce moment-là qu'Adolphe Pacault a opéré sa conversion à la thermodynamique non linéaire, aux horloges chimiques et aux structures de non-équilibre. À l'élucidation de tous ces mystères, le Professeur Pacault et son équipe du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux ont apporté une contribution décisive. Un autre souvenir me revient à l'esprit : une conférence de la Société Chimique de France qui se tenait à Dijon. Je me rappelle l'effet de surprise qu'obtint Pacault lorsqu'après avoir expliqué les horloges chimiques et la réaction de Belousov-Zhabotinsky⁽³⁾, il ouvrit le boîtier d'une pendule de grande époque pour en extraire un réacteur chimique qui occupait la place du mouvement à échappement que chacun s'attendait à y trouver.

Après le recul des années, je continue à penser que l'expérience de Belousov-Zhabotinsky, ou de manière plus générale la découverte expérimentale des structures de non-équilibre, constitue un des points tournants de l'histoire des sciences de ce siècle. L'impact de la découverte des réactions oscillantes égale en importance celle des particules instables ou celle du rayonnement résiduel du corps noir. Dans chaque cas les idées les mieux établies et les schémas les plus définitifs ont dû être révisés.

Que le non-équilibre conduise à un ordre supramoléculaire, à une cohérence d'un type nouveau, voilà une nouveauté dont nous sommes seulement en train d'explorer quelques conséquences. En ce qui me concerne, j'en ai surtout tiré une leçon qui est celle de la réalité du temps. Lorsque j'ai commencé à m'intéresser à ces questions, l'existence d'un schéma théorique dynamique intemporel, sous-jacent à la phénoménologie du temps exprimée par le second principe, étant universellement acceptée. Les idées ont évolué de manière radicale depuis [...].

(1) Ilya Prigogine (1917-2003), physicien et chimiste belge d'origine russe, prix Nobel de chimie en 1977.

(2) *Journal de Chimie Physique*, 1987, 84(11/12), p. 1275.

(3) Le chimiste russe Belousov découvrit en 1950 la première réaction dite « oscillante ». En mélangeant cinq composés courants dans l'eau, à température ambiante, on n'atteint pas directement l'état d'équilibre ; la solution oscille entre deux états, avec une grande régularité, et ce pendant près d'une centaine de cycles, jusqu'à épuisement d'un des réactifs.

La chimie non linéaire : acquis et promesses

Anne De Wit et Grégoire Nicolis

Résumé	Les origines, les fondements et l'état actuel de la chimie non linéaire sont passés en revue à la lumière des étroites synergies entre développements théoriques et expérimentaux qui se sont forgées au fil des années.
Mots-clés	Chimie non linéaire, thermodynamique de non-équilibre, réaction-diffusion, oscillations, chaos, structures spatiales.
Abstract	Nonlinear chemistry: achievements and prospects Origins, foundations and the state of the art of nonlinear chemistry are reviewed in light of the synergies developed over the years between theoretical and experimental advances in the field.
Keywords	Nonlinear chemistry, irreversible thermodynamics, reaction-diffusion, oscillations, chaos, patterns.

Au cours des dernières décennies, des développements tant théoriques qu'expérimentaux ont mis en évidence les limites de la description traditionnelle des phénomènes naturels suivant laquelle dans des conditions bien définies, un système suivra un parcours unique, et qu'un léger changement dans ces conditions induira un tout aussi léger changement dans la réponse. Des disciplines qui semblaient être parvenues à un état de maturité définitive, comme la mécanique classique, ont vu leurs bases profondément bouleversées sous l'impact du phénomène universel de l'instabilité du mouvement, accompagnant l'évolution de classes très larges de systèmes rencontrés dans notre expérience quotidienne [1]. Comme l'instabilité implique une

sensibilité accrue où de petites causes peuvent engendrer de grands effets, la dynamique perd désormais son unicité et acquiert un caractère non linéaire marqué.

À son tour, la chimie a été profondément affectée par ce mouvement d'idées. Mais loin de s'y être simplement laissée entraîner, elle y a joué un rôle majeur et a apporté des contributions d'une grande originalité. Il est vrai qu'elle jouissait déjà d'un statut spécial parmi les différentes disciplines, puisque l'événement chimique fondamental par excellence – la réaction chimique – est un processus foncièrement non linéaire mettant en jeu une succession de processus fort complexes au niveau moléculaire suite à une collision impliquant, au minimum, deux molécules.

Mais en dépit de cette complexité inhérente, l'expérience courante du chimiste suggérait qu'à l'échelle macroscopique, le comportement devenait remarquablement simple et déterministe : sous des conditions ambiantes données, un mélange réactif loin de tout point de transition de phase devrait évoluer inéluctablement vers un état unique indépendant du temps, caractérisé par une distribution uniforme des constituants en présence.

Depuis les années 1960, un nombre croissant d'exemples défiant cette façon de voir la chimie a vu le jour, bouleversant les bases de la cinétique chimique telle qu'on la connaissait depuis des années : les lois de la cinétique chimique opérant dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique sont à l'origine de phénomènes d'instabilité et de transition associés à des comportements tels que la coexistence entre plusieurs états, l'amorce de rythmes temporels ou encore la structuration spontanée dans l'espace. Le non-linéaire, la multiplicité et la mise en échec qu'elle implique de la vision déterministe au sens strict s'installent définitivement dans la chimie [2].

À cette époque, Adolphe Pacault s'était profondément investi dans l'étude des propriétés électroniques des carbones en tant qu'éléments de matériaux composites. *A priori*, ce type de préoccupation le prédisposait peu à se lancer dans un domaine de la chimie où le volet « dynamique » prendrait le dessus sur le volet « structure ». Pourtant, il saisit très rapidement l'importance de l'avènement de la chimie non linéaire loin de l'équilibre et son potentiel futur. C'est ainsi que dès le début des années 1970, son collaborateur Christian Vidal effectue un séjour à l'Université Libre de Bruxelles où il réalise une synthèse entre le phénomène de la bistabilité et les structures spatiales à symétrie brisée, à l'époque au centre des préoccupations des chercheurs bruxellois, travail rejoint et amplifié par la suite par Jacques Boissonade. Ce fut le début d'une longue et fructueuse collaboration entre les équipes de Bordeaux et de Bruxelles. Très rapidement, A. Pacault devient l'un des principaux protagonistes d'un véritable renouveau de la chimie. Son penchant vers la démarche méthodologique l'amène à promouvoir dès 1975-76, en collaboration avec Patrick De Kepper, le réacteur ouvert bien mélangé intégrant dans le même cadre les contraintes thermodynamiques et la cinétique proprement dite, ouvrant ainsi la voie à la réalisation d'expériences contrôlées. Parallèlement, il se lance dans un programme de coopération internationale et de promotion du sujet, marqué par une série de conférences fort réussies inaugurées en 1978 [3], ainsi que par la réalisation du célèbre film *Loin de l'équilibre*. Enfin, il devient l'un des rares chercheurs dans le domaine à s'intéresser aux aspects épistémologiques et à tenter d'intégrer la chimie non linéaire dans l'évolution de la pensée scientifique [4]. Le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) devient de la sorte un pôle d'attraction majeur pour les spécialistes de la chimie non linéaire, rôle qu'il garde encore aujourd'hui.

Dans ce qui suit, quelques aspects de la chimie non linéaire parmi les plus marquants sont résumés tels qu'ils sont apparus au fil des années, et ses perspectives futures sont dégagées.

La phénoménologie de la chimie non linéaire

Les premières observations faisant état de comportements transitoires non triviaux engendrés par des réactions chimiques en milieu homogène, en récipient fermé sous forme

d'oscillations amorties ou de fronts d'onde, datent du tournant du XX^e siècle. Considérées pendant longtemps comme de simples curiosités, elles ont acquis la crédibilité qu'elles méritaient à partir des années 1950-1960, suite aux perspectives nouvelles ouvertes par les travaux d'Ilya Prigogine et ses collègues en thermodynamique du non-équilibre [5]. À la même époque, l'étude plus fouillée des oscillations dans la réaction de Belousov-Zhabotinsky et l'élaboration d'un premier mécanisme plausible fournissant une explication qualitative de ce phénomène [6] ont amplifié la conviction que la chimie se trouvait près d'un véritable tournant. Cependant, aussi longtemps que les réactions chimiques étaient réalisées dans des réacteurs fermés, l'expérimentateur n'avait pas accès à une analyse systématique, puisqu'en vertu même du second principe de la thermodynamique, le système devrait tôt ou tard atteindre l'état d'équilibre.

Un développement majeur ouvrant des horizons nouveaux dans l'étude expérimentale des réactions chimiques tout en stimulant, en parallèle, des développements théoriques a été l'utilisation systématique de réacteurs ouverts où le système peut être maintenu à souhait dans un état de non-équilibre, grâce à l'apport continu de réactifs (dont le taux d'injection détermine la distance de l'équilibre) et l'élimination des produits. La première génération de dispositifs de cette sorte comportait des réacteurs bien mélangés, où une agitation vigoureuse assurait le maintien d'une quasi-homogénéité spatiale. Elle a donné lieu à des développements majeurs [3] :

- la construction de diagrammes d'état quantitatifs fournissant des domaines dans l'espace des paramètres où différents comportements sont réalisés : état stationnaire unique extrapolant l'état d'équilibre thermodynamique ; coexistence de plusieurs états stationnaires simultanément stables ; oscillations périodiques ; excitabilité, où un système perturbé initialement effectue un long détour avant de revenir à son état de départ ;
- la découverte d'oscillations multi-périodiques et de chaos chimique déterministe ;
- la mise en évidence du rôle de l'agitation dans le diagramme d'état, suite au couplage non trivial entre modes chimiques et modes hydrodynamiques ;
- la découverte de nouvelles familles de réactions donnant lieu à des comportements non linéaires complexes, au-delà des réactions du type Belousov-Zhabotinsky.

Une deuxième génération de réacteurs ouverts, mise au point vers la fin des années 1980, a permis de s'affranchir de l'agitation et de mettre ainsi en valeur les degrés de liberté spatiaux du système concerné. On leur doit la mise en évidence de structures spatiales stationnaires à symétrie brisée [7] (voir l'article de J. Boissonade, E. Dulos et P. De Kepper p. 17) près de 40 ans après l'article historique d'Alan Turing où leur existence était stipulée [8], ainsi que de toute une variété de motifs spatiaux composites affiliés à ces structures dont nous parlerons plus amplement dans le chapitre suivant.

Il est actuellement bien établi que les phénomènes que nous venons de passer en revue ne sont pas limités à la chimie, mais se retrouvent dans des domaines et dans des contextes extrêmement diversifiés tels que la mécanique des fluides, l'optique, les circuits électroniques ou encore la science des matériaux. Cependant, loin d'avoir simplement été un exemple parmi d'autres illustrant le caractère générique du non-linéaire dans le mode naturel, la chimie a joué un rôle de premier plan dans son développement et dans celui des domaines connexes de la thermodynamique

et de la mécanique statistique grâce à certains traits qui lui sont propres, comparativement à d'autres branches de la science où le non-linéaire joue aussi un rôle décisif.

La chimie réalise la non-linéarité dans sa forme la plus simple, à savoir comme une propriété engendrée par des événements coopératifs d'origine interne se produisant localement au sein du système. À titre de corollaire, en chimie, des comportements complexes apparaissent même en l'absence de degrés de liberté spatiaux, contrairement à la mécanique des fluides et aux domaines connexes. Ceci a été à l'origine de progrès substantiels, grâce à l'élimination d'effets susceptibles d'obscurcir les mécanismes à l'origine de certains phénomènes. En particulier, la chimie fournit des exemples particulièrement transparents montrant comment le chaos déterministe peut apparaître dans des systèmes à petit nombre de variables.

Ajoutons que les réactions chimiques sont des processus purement dissipatifs, contrairement à la mécanique classique ou à la mécanique des fluides où l'inertie joue le rôle le plus important dans l'amorce de comportements complexes. Comprendre comment des systèmes purement dissipatifs parviennent à composer avec le second principe et s'auto-organiser a stimulé des développements intéressants en thermodynamique et en mécanique statistique. Il a aussi conduit à la conception de modèles canoniques, utilisés avec succès pour tester des idées et évaluer les limites de validité des différentes hypothèses.

Enfin, la chimie engendre des processus possédant des temps et des longueurs intrinsèques comme on les observe notamment dans les réactions oscillantes et les structures de Turing. Par opposition, en dynamique des fluides, c'est tout un continuum d'échelles de temps et d'espace qui est activé, toute sélection éventuelle étant assurée par des facteurs extrinsèques comme les conditions aux bords ou la taille du système. À ce titre, la chimie non linéaire sert de référence pour l'analyse des rythmes et structures endogènes observés notamment en biologie, depuis l'échelle métabolique et génétique jusqu'à l'échelle des populations au sein d'un écosystème.

Les fondements de la chimie non linéaire

L'interprétation théorique des phénomènes non linéaires de la chimie est basée sur les équations de réaction-diffusion [2, 9] :

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = v_i(\{x_j\}, \lambda) + D_i \nabla^2 x_i \quad (1)$$

où x_i représente les variables de composition (concentrations, titres molaires...) et la température, λ est un ensemble de paramètres phénoménologiques tels que les constantes de vitesse ou les chaleurs de réactions et D_i sont les coefficients de diffusivité massique ou thermique. Les deux termes de droite décrivent respectivement l'effet des réactions chimiques et l'effet des processus de transfert de masse ou de chaleur par diffusion. Nous n'avons pas pris en compte les écoulements hydrodynamiques ni les effets croisés dans le transport. De plus, nous avons supposé que les lois de Fick ou de Fourier décrivent les processus de transport d'une manière adéquate. Ces conditions sont amplement remplies dans les expériences effectuées en réacteur ouvert non mélangé (voir le chapitre précédent).

La description basée sur des lois d'évolution telles que les équations (1) est connue sous le nom de description de

« champ moyen ». Elle anticipe le découplage entre l'évolution des observables macroscopiques et la dynamique à l'échelle microscopique, qui fournit simplement les valeurs des paramètres λ . Dans cette description, les fluctuations engendrées par les processus élémentaires au niveau microscopique sont ignorées. Néanmoins, la cinétique garde une trace de l'origine microscopique des phénomènes de réaction et du transport en imposant des conditions sur les variables et les paramètres : d'une part, dans un schéma composé de réactions élémentaires, les vitesses de réaction sont données par la loi d'action de masse, faisant apparaître des combinaisons de produits de concentrations pondérées par les coefficients stœchiométriques ; et d'autre part, à l'équilibre thermodynamique (vu ici comme un cas limite), la vitesse de chaque processus élémentaire est contrecarrée par celle du processus inverse (condition de microréversibilité ou de bilan détaillé). Ceci entraîne des relations à satisfaire par les concentrations des produits initiaux et finaux ainsi que par les constantes de vitesse (qui ne dépendent pas explicitement de l'écart à l'équilibre), indépendamment des concentrations des produits intermédiaires figurant dans les équations (1). Il s'ensuit que le terme de réaction dans ces équations est, typiquement, non linéaire. La forme la plus représentative de non-linéarité susceptible d'engendrer des comportements complexes est l'apparition de boucles de rétroaction, où la présence d'un constituant influence (positivement ou négativement) sa propre évolution et/ou celle de certains autres constituants. Une autre source de coopérativité est fournie par la dépendance des constantes de vitesse en la température (loi d'Arrhenius) et joue un rôle capital en chimie de la combustion. Par opposition, le terme de transport dans les équations (1) garde, dans une excellente approximation, une structure linéaire. Le formalisme de la mécanique statistique confirme la validité de l'ensemble de ces propriétés et de la description champ moyen elle-même, pour autant que (i) le nombre de particules et le volume occupé par le système sont de rang macroscopique (limite dite « thermodynamique ») ; et (ii) les contraintes agissant sur le système varient sur des échelles de temps et d'espace nettement plus longues que celles associées aux processus microscopiques [10]. Soulignons que la structure du terme v_i est spécifique au schéma réactionnel considéré, alors que celle du terme de transport est universelle.

Une autre série de conditions à satisfaire par les équations (1) pour qu'elles soient en mesure de fournir une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux réunis dans le chapitre précédent est que toute auto-organisation spatio-temporelle doit nécessairement prendre naissance au-delà d'une instabilité. La principale raison en est que l'équilibre et les états avoisinants qui l'extrapolent lorsque les contraintes augmentent progressivement (états qui constituent la branche dite « thermodynamique ») sont stables, en vertu des propriétés extrémales des potentiels thermodynamiques et du théorème de production d'entropie minimum [5]. Évoluer vers des états qualitativement différents tout en respectant scrupuleusement cette propriété ne peut se réaliser que grâce à la naissance spontanée de branches nouvelles de solutions bifurquant de la branche thermodynamique au-delà de l'instabilité de celle-ci, lorsque les contraintes dépassent une valeur seuil λ_c .

Comme les lois d'évolution à l'échelle d'une description champ moyen sont dissipatives, les états émergents sont des attracteurs, étant atteints par des familles entières de conditions initiales occupant un volume fini dans l'espace des phases [11]. Faire en sorte que l'instabilité et la

bifurcation puissent avoir lieu lorsque certaines conditions sont réunies tout en respectant les contraintes imposées par les lois de la chimie résumées plus haut, impose des critères sévères dans la conception de modèles représentatifs, différenciant des modèles comme celui de Lotka-Volterra (historiquement important mais présentant des défauts) des modèles comme le Brusselateur et ses variantes [12].

L'étude analytique et numérique des équations de réaction-diffusion conduit à une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux résumés dans le chapitre précédent. Comme il a déjà été souligné, la plupart des comportements observés ont un caractère générique, en dépit de la dépendance de la forme analytique du terme de réaction v_i en les détails du schéma réactionnel considéré. L'universalité qui sous-tend les phénomènes d'instabilité et de bifurcation permet de lever cette opposition apparente. On montre ainsi qu'au voisinage des points de bifurcation, la dynamique se réduit à un nombre limité de variables collectives, les paramètres d'ordre obéissant à des équations dont la structure est indépendante des détails du schéma considéré, les formes normales (ou équations d'amplitude). Cette universalité a cependant ses limites : elle n'est plus garantie lorsque le système fonctionne loin du point de bifurcation ou lorsqu'il met en jeu des interactions entre différents mécanismes d'instabilité, suite à l'intrusion de phénomènes à caractère global comme le chaos déterministe.

À la limite du réacteur bien mélangé, les équations (1) se réduisent à un ensemble d'équations différentielles non linéaires couplées. En réacteur non mélangé, elles constituent un ensemble d'équations différentielles non linéaires couplées de type parabolique et doivent être complétées par des conditions aux bords adéquates. Nous résumons ci-après quelques propriétés parmi les plus représentatives des solutions de ces équations [2, 11, 13-15]. La liste ne peut qu'être partielle. En règle générale, on ne dispose en effet pas d'une classification exhaustive de l'ensemble complet de comportements pouvant prendre naissance au sein d'un système non linéaire :

- naissance de chaos déterministe *via* les mécanismes de dédoublement de période, d'intermittence et de quasi-périodicité. Lien entre le chaos déterministe et les oscillations multimodales *via* un mécanisme impliquant la présence d'orbites homoclines dont l'existence a été établie au niveau de modèles des réactions de la famille Belousov-Zhabotinsky [16] ;
- fronts d'onde à travers lesquels un état stationnaire stable de la cinétique envahit dans l'espace un autre état stationnaire à la manière d'un front de flamme. Ces fronts qui résultent du couplage entre chimie non linéaire et diffusion constituent la manifestation la plus simple d'auto-organisation spatio-temporelle ;
- ondes dans les milieux excitable pouvant donner lieu à des structures spatio-temporelles en forme de cibles ou de spirales ;
- structures stationnaires à symétrie brisée. Ainsi que l'a prédit A. Turing en 1952 [8], le couplage entre une activation locale et une inhibition à longue portée peut donner lieu à une brisure spontanée de la symétrie spatiale du système. Les concentrations s'organisent alors spontanément en des motifs réguliers dont la longueur d'onde est intrinsèque au système et ne dépend que des constantes de vitesse et des coefficients de diffusion. La première visualisation expérimentale de structures de Turing dans un réacteur ouvert spatialement étendu a été obtenue au CRPP dans le groupe

de P. De Kepper et J. Boissonade [7]. Cette découverte a ouvert la voie à un renouveau dans la comparaison entre développements théoriques et expérimentaux dévolus à l'étude des structures réaction-diffusion [17]. Ainsi, dès que les dimensions du réacteur sont plus grandes que la longueur d'onde de Turing, la multiplicité des solutions s'élargit de manière importante comme l'atteste par exemple l'obtention de structures de Turing tridimensionnelles organisées selon des surfaces minimales (*figure 1*) [13, 18] ;

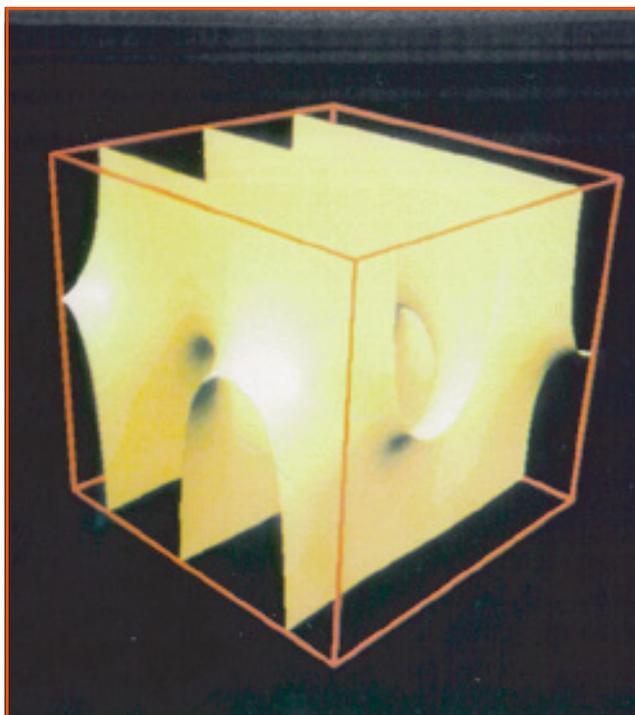


Figure 1 - Structure de Turing tridimensionnelle organisée selon une surface minimale dite de Scherck [18].

- motifs composites, nés de l'interférence entre au moins deux mécanismes d'instabilité. Les systèmes chimiques pouvant par essence se déstabiliser soit vers des oscillations temporelles soit vers des structures spatiales stationnaires, il est possible de considérer des conditions expérimentales pour lesquelles les seuils de ces deux instabilités sont suffisamment proches pour que les modes temporels et spatiaux interagissent. De nombreuses dynamiques spatio-temporelles non triviales peuvent alors être obtenues [19]. La *figure 2* montre la carte espace-temps d'une dynamique couplant un mode oscillant à une fréquence donnée à un mode spatial de nombre d'onde fixé. Le couplage excite le mode spatial sous-harmonique, si bien que la dynamique se caractérise *in fine* par une fréquence temporelle et deux longueurs d'onde différentes. Dans certains régimes, ces couplages peuvent donner lieu à des dynamiques plus complexes, voire du chaos spatio-temporel [13].

La chimie non linéaire à l'échelle mésoscopique

L'apparition des comportements complexes auto-entretenus à l'échelle macroscopique décrits jusqu'ici sous-tend que différentes parties du système considéré, se trouvant à des distances macroscopiques les unes par rapport aux autres, agissent de façon concertée. En d'autres termes, il apparaît au sein du système des corrélations à

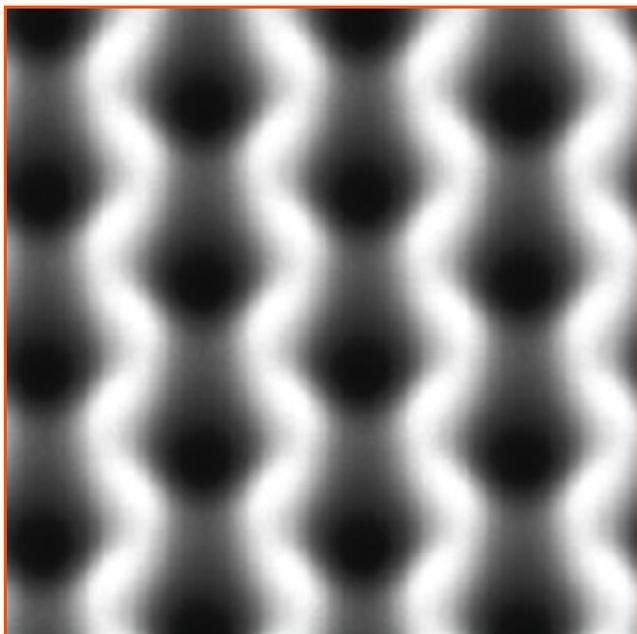


Figure 2 - Carte espace-temps d'une dynamique spatio-temporelle complexe résultant du couplage entre une instabilité conduisant à des oscillations temporelles et une instabilité brisant la symétrie spatiale [19].

longue portée, induites par l'écart à l'équilibre, et ce en dépit du caractère à courte portée des interactions au niveau moléculaire.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, il est nécessaire d'élargir la description champ moyen fournie par les équations (1) afin d'incorporer l'effet des fluctuations thermiques sur l'évolution des observables macroscopiques. Cette généralisation fait appel aux outils de la mécanique statistique et de la théorie des processus stochastiques. Elle conduit à des lois d'évolution telles que l'équation maîtresse ou l'équation de Fokker-Planck régissant les distributions de probabilité des variables impliquées dans le processus qui deviennent désormais les principales grandeurs d'intérêt. L'analyse de ces équations qui, contrairement aux équations (1), sont linéaires et admettent un seul attracteur (la distribution d'équilibre) conduit à une interprétation nouvelle du phénomène de la bifurcation vu comme une transition de phase de non-équilibre, généralisant ainsi le concept de transition de phase au-delà de son cadre traditionnel de l'équilibre thermodynamique [2, 20].

Cependant, un système chimique dans lequel les mécanismes réactionnels sont capables de produire des instabilités et des bifurcations ne produira pas forcément des corrélations à longue portée et des comportements complexes auto-entretenus. Il faut, en plus, que le couplage entre ses différentes parties – assuré par les phénomènes de transport – soit suffisamment efficace. Cette propriété peut être compromise lorsque le processus se déroule dans un milieu à géométrie restreinte telle une surface catalytique ou une micelle : des fluctuations inhomogènes anormales reflétant l'impossibilité de se déplacer ou de former des liaisons adéquates prennent alors naissance et provoquent la ségrégation de particules homologues dans de petits domaines incapables de se mélanger efficacement entre eux. Au niveau de la vitesse globale de réaction, ces comportements se traduisent par des cinétiques anormales, différentes de la cinétique préconisée par la loi d'action de masse [21].

Dans un autre ordre d'idées, la dynamique de réaction-diffusion dans des systèmes à petit nombre de particules revêt quelques caractéristiques surprenantes. Cette classe de systèmes, dont la taille caractéristique est de l'ordre du nanomètre, inclut les processus de régulation, de biosynthèse et de transduction d'énergie en biologie à l'échelle sub-cellulaire ou même macromoléculaire. Des travaux récents ont mis en évidence la présence à cette échelle de régularités d'un type nouveau, telles que :

- l'existence de processus de transport induits par les fluctuations et opposés à la direction des forces extérieures, prenant naissance grâce à la présence d'asymétries associées à la conversion de réactifs énergétiquement riches en produits énergétiquement déficients. Des principes analogues régissent le fonctionnement de dispositifs connus sous le nom de moteurs moléculaires, comme les protéines de polymérase qui réalisent la réplication de l'ADN [22] ;
- l'existence de relations exactes, auxquelles on se réfère en tant que théorèmes de fluctuation liant, hors de l'état d'équilibre, la probabilité d'un processus « direct » (flux aligné à la force extérieure) et celle de son « inverse » (flux opposé à la force extérieure). Traduites en termes de production d'entropie, ces relations constituent le point de départ d'une nouvelle approche en vue de l'interprétation microscopique du phénomène de l'irréversibilité [23].

La chimie non linéaire au-delà de son cadre traditionnel

Ces dernières années, les développements de la chimie non linéaire se sont enrichis de couplage de processus réaction-diffusion avec des degrés de liberté supplémentaires dans la dynamique. Ces degrés additionnels sont introduits par la complexité du milieu dans lequel se produit la réaction ou encore par un couplage avec des effets hydrodynamiques ou mécaniques. Citons par exemple :

- **les milieux complexes** : classiquement, les réactions oscillantes ont été étudiées en solution monophasique ou par ailleurs, sur des surfaces catalytiques. Récemment, plusieurs travaux ont multiplié l'analyse expérimentale et théorique de dynamiques chimiques non linéaires dans des milieux plus complexes tels des milieux poreux, des systèmes biphasiques, voire des émulsions. Ces géométries particulières peuvent influencer les propriétés de diffusion ou de partage des réactifs entre phases et affecter ainsi la dynamique spatio-temporelle des concentrations. Par exemple, la vitesse et les instabilités transverses d'un front chimique s'avèrent typiquement dépendantes de la porosité d'un poreux dans lequel il se propage ou encore la réaction de Belousov-Zhabotinsky a pu donner lieu à des structures spatiales stationnaires de Turing (entre autres dynamiques plus exotiques) lorsque les réactifs sont initialement dispersés dans des émulsions eau-huile [24] ;

- **les transitions de phase et effets mécaniques** : l'étude expérimentale de structures réaction-diffusion n'aurait pu se comparer avec succès aux prédictions théoriques basées sur l'étude d'équations réaction-diffusion (1) sans l'usage de gels utilisés afin d'éviter tout mouvement hydrodynamique perturbateur. Ces gels doivent idéalement ne pas jouer de rôle dans la dynamique réaction-diffusion. Cependant, des recherches ont récemment mis en évidence de nouvelles dynamiques induites par un couplage chimio-mécanique où le gel peut devenir partenaire actif de la dynamique. Une propriété bien connue des gels est en effet de pouvoir présenter une transition « gonflement-dégonflement », au

cours de laquelle leur volume peut varier de plusieurs ordres de grandeurs sous l'action de divers agents comme la température, des contraintes mécaniques, ou la variation de la concentration des espèces chimiques présentes dans le solvant, particulièrement le pH. Des réactions oscillantes d'oxydoréduction conduisant à de fortes variations périodiques du pH de la solution peuvent dès lors entraîner le gel dans leur dynamique oscillante. Ainsi des études expérimentales ont montré qu'un gel de polyacide peut présenter des variations périodiques de volume s'il est plongé dans un tel système chimique oscillant [25]. Le CRPP est de nos jours particulièrement actif dans ce domaine de recherche visant à l'élaboration de matériaux intelligents tels des senseurs et valves chimiques ou encore des systèmes autonomes de délivrance pulsatile de médicaments [26]. L'objectif est de concevoir des dynamiques nouvelles résultant du couplage chimio-mécanique en soi.

- **les écoulements** : en l'absence de gel, la diffusion n'est plus le seul processus de transport autorisé dans le système. Il faut alors distinguer deux cas de figures selon que la réaction chimique influence les propriétés physiques de la solution ou non. Si ce n'est pas le cas, les réactifs sont advectés, c'est-à-dire emportés, par un flux imposé au système et agissent comme des scalaires passifs. En présence d'un flux laminaire, diverses nouvelles structures spatio-temporelles peuvent être observées résultant de la possibilité d'instabilités convectives des solutions réaction-diffusion inhérentes au système chimique [27]. Si l'écoulement est plus complexe voire turbulent, la chimie et l'hydrodynamique se combinent pour donner lieu à de nouveaux motifs artistiquement particulièrement attractifs [28]. D'un point de vue mathématique, ceux-ci relèvent de solutions non linéaires de modèles réaction-diffusion-advection où la complexité naît de l'entraînement du système réactif sous-jacent à un flux lui-même hautement non trivial ;

- **les instabilités et motifs chimio-hydrodynamiques** : la situation la plus complexe s'obtient cette fois lorsque la réaction chimique couplée à la diffusion fournit non seulement une interface auto-organisée mais aussi une variation de propriétés physiques de la solution (densité ou tension de surface par ex.) au travers de cette interface. Des gradients de densité peuvent en effet donner lieu à des mouvements hydrodynamiques dans le champ de gravité tandis que des gradients de tension de surface sont susceptibles de générer des effets convectifs. Ceux-ci en retour modifient les champs de concentration et un couplage hautement non linéaire s'établit alors entre réactions chimiques, diffusion et modes hydrodynamiques [29-30]. La quintessence de ce type de couplage s'obtient lorsque les réactions chimiques sont susceptibles de déclencher des instabilités hydrodynamiques dans une solution initialement au repos alors que le système resterait stable en l'absence de réaction [31]. Des progrès tant théoriques qu'expérimentaux ont été réalisés en ce sens récemment.

Conclusions et perspectives

Au cours de ses quarante ans d'existence, la chimie non linéaire a accompli nombre de réalisations d'une importance capitale. Elle a été à l'origine d'un véritable renouveau de la chimie ; elle a contribué au développement de la science du non-linéaire dans son ensemble en fournissant des prototypes parmi les plus représentatifs des phénomènes d'oscillation, de chaos déterministe et de structuration spatiale, qui ont permis de mieux comprendre les

mécanismes à leur origine. Elle a de plus servi de véritable plaque tournante pour le transfert d'idées et de techniques en vue de l'analyse et la modélisation de phénomènes non linéaires complexes au-delà du cadre strict de la chimie.

L'avenir de la chimie non linéaire repose, d'une part, sur sa représentativité continue en tant que branche majeure de la chimie et, d'autre part, sur la mise en valeur d'interfaces privilégiées avec d'autres disciplines scientifiques. Dans la première filière, la découverte et l'analyse de comportements non linéaires complexes dans des classes très larges de réactions chimiques sur des surfaces catalytiques, mettant en jeu des échelles spatiales de l'ordre de nanomètre [32], est particulièrement prometteuse. En dehors du fait que la catalyse hétérogène est à la base de l'industrie chimique moderne, le rôle croissant des nanosciences en recherche tant fondamentale qu'appliquée est désormais une réalité incontournable. Ceci nous amène d'ailleurs à prendre en compte des phénomènes restés longtemps en arrière plan, où la dynamique microscopique interfère de façon décisive avec le comportement collectif [33-34] et qui restent encore largement inexplorés [35-37].

Nous avons déjà évoqué dans le chapitre précédent quelques interfaces privilégiées de la chimie non linéaire avec des disciplines telles que la dynamique des fluides et la science des matériaux. Dans ce contexte, l'étude approfondie du couplage entre phénomènes non linéaires hors d'équilibre, processus physico-chimiques d'équilibre comme les transitions de phase et propriétés mécaniques, devraient ouvrir la voie non seulement à la réalisation de matériaux nouveaux mais aussi à une meilleure compréhension de processus biologiques de grande importance impliquant, entre autres, la chromatine ou le cytosquelette. Par ailleurs, l'étude de dynamiques réaction-diffusion dans des géométries complexes ou celle de structures réaction-diffusion-convection illustre également le potentiel de dynamiques chimiques non linéaires dans des applications industrielles ou environnementales.

Références

- [1] Kolmogorov A., *Dokl. Akad. Nauk.*, **1954**, SSSR 98, p. 527 ; Arnold V., Avez A., *Ergodic problems of classical mechanics*, Benjamin, New York, **1968** ; Moser J., *Stable and random motions in dynamical systems*, Princeton University Press, Princeton, **1973**.
- [2] Nicolis G., Prigogine I., *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, **1977**.
- [3] Pacault A., Vidal C., *Far from equilibrium*, Springer, Berlin, **1979** ; Vidal C., Pacault A., *Nonlinear phenomena in chemical dynamics*, Springer, Berlin, **1981** ; Vidal C., Pacault A., *Nonequilibrium dynamics in chemical systems*, Springer, Berlin, **1984**.
- [4] Pacault A., Perraud J.-J., *Rythmes et formes en chimie*, Presses Universitaires de France, Paris, **1997**.
- [5] Glansdorff P., Prigogine I., *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, **1971**.
- [6] Zhabotinsky A., *Biofizika*, **1964**, 9, p. 306.
- [7] Castets V., Dulos E., Boissonade J., De Kepper P., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 64, p. 2953 ; Ouyang Q., Swinney H., *Nature*, **1991**, 52, p. 610.
- [8] Turing A., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **1952**, B237, p. 37.
- [9] Nicolis G., De Wit A., Reaction-diffusion systems, *Scholarpedia*, **2007**, p. 20349 ; Grindrod P., *The theory and applications of reaction-diffusion equations*, Clarendon Press, Oxford, **1996** ; Aris R., *Mathematical modeling techniques*, Dover, New York, **1994**.
- [10] De Groot S., Mazur P., *Nonequilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, **1962**.
- [11] Nicolis G., *Introduction to nonlinear science*, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [12] Prigogine I., Lefever R., *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, p. 1695 ; Lefever R., Nicolis G., Borckmans P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1988**, 84, p. 1013.
- [13] De Wit A., *Adv. Chem. Phys.*, **1999**, 109, p. 435.
- [14] *Faraday Discussions*, **2001**, 120.
- [15] Kuramoto Y., *Chemical oscillations, waves and turbulence*, Springer, Berlin, **1984** ; *Chemical waves and patterns*, R. Kapral, K. Showalter (eds), Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**.

[16] Gaspard P., Arneodo A., Kapral R., Sparrow C., Homoclinic Chaos, *Physica*, **1993**, D 62, p. 1.

[17] Borckmans P., Dewel G., De Wit A., Dulos E., Boissonade J., Gauffre F., De Kepper P., *Int. J. Bif. and Chaos*, **2002**, 12, p. 2307.

[18] De Wit A., Borckmans P., Dewel G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, 94, p. 12765.

[19] De Wit A., Lima D., Dewel G., Borckmans P., *Phys. Rev.*, **1996**, E 54, p. 261.

[20] Nicolis G., Nicolis C., *Foundations of complex systems*, World Scientific, Singapore, **2007**.

[21] Ovchinnikov A., Zeldovich Y., *Chem. Phys.*, **1978**, 28, p. 215 ; Kopelman R., *Science*, **1988**, 241, p. 1620.

[22] Reimann P., *Phys. Rep.*, **2002**, 361, p. 57 ; Jülicher F., Ajdari A., Prost J., *Rev. Mod. Phys.*, **1997**, 69, p. 1269.

[23] Gaspard P., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, p. 8898 ; *J. Stat. Phys.*, **2004**, 117, p. 599.

[24] Vanag V., Epstein I.R., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, p. 228301.

[25] Yoshida R., Kokufuta E., Yamaguchi T., *Chaos*, **1999**, 9, p. 260.

[26] Labrot V., De Kepper P., Boissonade J., Szalai I., Gauffre F., *J. Phys. Chem.*, **2005**, B 109, p. 21476 ; Boissonade J., *Chaos*, **2005**, 15, p. 023703 ; *Chemomechanical instabilities in responsive materials*, P. Borckmans, P. De Kepper, A.R. Khokhlov, Métens S. (eds), Springer, Dordrecht, **2009**.

[27] Andresen P., Bache M., Mosekilde E., Dewel G., Borckmans P., *Phys. Rev.*, **1999**, E 60, p. 297 ; Andresen P., Mosekilde E., Dewel G., Borckmans P., *Phys. Rev.*, **2000**, E 62, p. 2992.

[28] Paoletti M.S., Nugent C.R., Solomon T.H., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, p. 124101.

[29] De Wit A., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, p. 054502.

[30] Rongy L., Trevelyan P.M.J., De Wit A., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 084503.

[31] D'Heroncourt J., Zebib A., De Wit A., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, p. 154501.

[32] Ertl G., Norton P., Rustig J., *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, p. 177 ; Ertl G., Freund H.-J., *Phys. Today*, **1999**, 52, p. 32.

[33] Portnow J., *Phys. Lett.*, **1975**, A 51, p. 370 ; Boissonade J., *Phys. Lett.*, **1979**, A 74, p. 285.

[34] Baras F., Malek Mansour M., *Adv. Chem. Phys.*, **1997**, 100, p. 393.

[35] Provata A., Nicolis G., Baras F., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, p. 8361.

[36] Mc Ewen J.-S., Gaspard P., Visart de Bocarmé T., Kruse N., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2009**, 106, p. 3006.

[37] Gaspard P., *Chaos, scattering and statistical mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.



Anne De Wit et Grégoire Nicolis sont professeurs à l'Université Libre de Bruxelles* (ULB).



G. Nicolis

A. De Wit

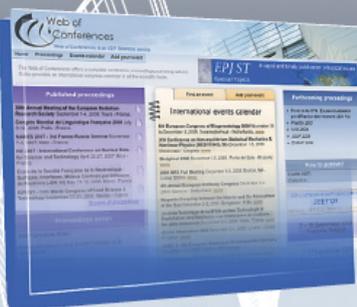
* Université Libre de Bruxelles, Centre d'Étude des Phénomènes non

Linéaires et des Systèmes Complexes, CP 231, Faculté des Sciences, boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles (Belgique).
Courriels : adewit@ulb.ac.be, gnicolis@ulb.ac.be

Web of Conferences

Annoncez gratuitement vos prochaines manifestations sur

www.webofconferences.org



AGENDA INTERNATIONAL DE CONFÉRENCES

- Recherchez une conférence ou un congrès
- Annoncez gratuitement une manifestation

PUBLICATION ET DIFFUSION D'ACTES DE CONFÉRENCE

- Publication en ligne sur un site web dédié
- Libre accès à tous les documents
- Articles identifiables et citables (DOI, Crossref)
- Hébergement sans limite de temps
- Création de collections
- Impression de livres et/ou de CDs



Web of Conferences est un service EDP Sciences