

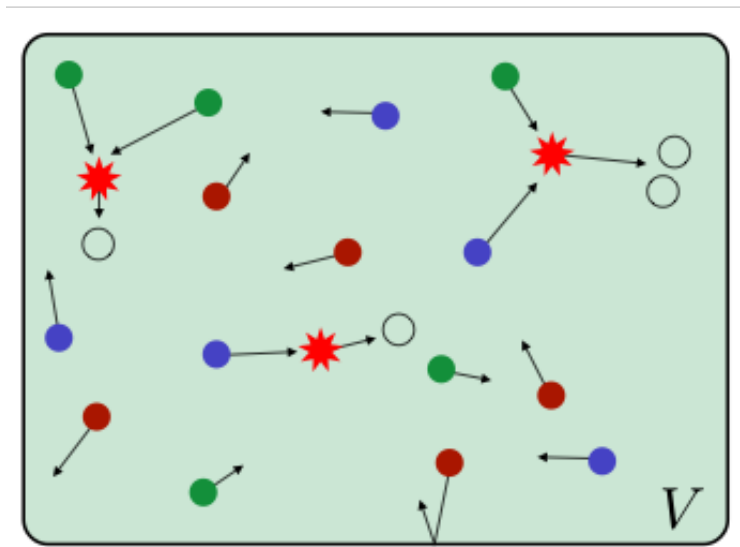
Schémas de réaction

Voir le cours Modélisation et analyse des systèmes dynamiques
 (<http://perso.uclouvain.be/georges.bastin/sysdyn.pdf>) de Georges Bastin
 (<http://perso.uclouvain.be/georges.bastin/>).

Cette approche s'inspire de la cinétique chimique (https://fr.wikipedia.org/wiki/Cinétique_chimique) où existe la notion d'espèce.

Dans un volume V on considère:

- N espèces $S_i, i = 1, \dots, N$
- sujettes à M réactions $R_j, j = 1, \dots, M$




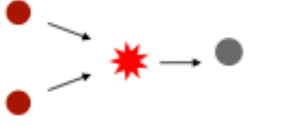
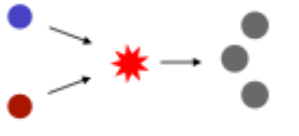
On note $[S_i]$ la concentration de l'espèce i et:

$$X(t) = (X_1(t), \dots, X_N(t))^* = ([S_1](t), \dots, [S_N](t))^*$$

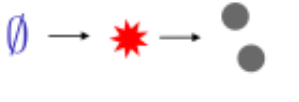
Réactions de base

Voir [wikipedia \(https://fr.wikipedia.org/wiki/Ordre_de_réaction\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ordre_de_réaction).

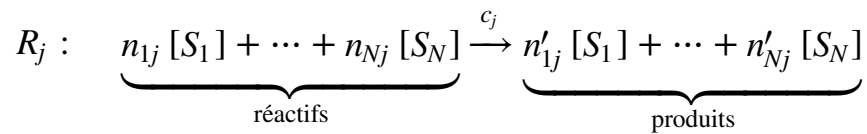
Réactions élémentaires: instantanées, principalement uni-moléculaires ou bi-moléculaires

ordre	réaction	
1	$S_i \xrightarrow{c_j} \text{produit}$	
2	$2S_i \xrightarrow{c_j} \text{produit}$	
2	$S_i + S_j \xrightarrow{c_j} \text{produit}$	

On peut aussi considérer:

ordre	réaction	
0	$\emptyset \xrightarrow{c_j} \text{produit}$	

Réactions générales



correspond à $x \rightarrow x + \nu_j$ avec

$$\nu_j = \begin{pmatrix} \nu_{1j} \\ \vdots \\ \nu_{Nj} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n'_{1j} - n_{1j} \\ \vdots \\ n'_{Nj} - n_{Nj} \end{pmatrix}$$

- c_j constantes cinétiques
- ν_{ij} coefficients stoechiométriques

loi d'action de masse cinétique: le taux d'une réaction est proportionnel au produit des concentrations des espèces réactantes

le taux de la réaction R_j est:

$$\lambda_j(X) = c_j [S_1]^{n_{1j}} \dots [S_N]^{n_{Nj}}$$

Equation du taux de réaction

si on néglige les fluctuations:

$$\dot{X}(t) = \sum_{j=1}^M \nu_j \lambda_j(X(t))$$

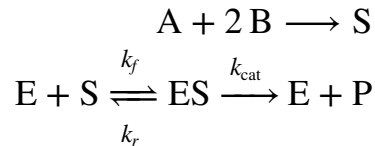
i.e. $\dot{X}(t) = S \lambda(X(t))$ où $S = [\nu_1 \ \nu_2 \ \dots \ \nu_M]$ est la matrice de stoechiométrie

loi d'action de masse cinétique: le taux de réaction est proportionnel au produit des concentrations des espèces participant à la réaction.

voir la matrice de Petersen (https://en.wikipedia.org/wiki/Petersen_matrix)

Exemple

Considérons une réaction d'ordre 3 suivie d'une réaction de Michaelis-Menten:



deux réactants A et B se combinent pour donner un substrat ($S=AB_2$), qui à l'aide d'une enzyme E, se transforme en un produit P. Le modèle de Michaelis-Menten (https://fr.wikipedia.org/wiki/Équation_de_Michaelis-Menten) décrit la cinétique d'une réaction catalysée par une enzyme agissant sur un substrat unique pour donner un produit.

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1 [A][B]^2 \\ \frac{d[B]}{dt} &= -2k_1 [A][B]^2 \\ \frac{d[S]}{dt} &= k_1 [A][B]^2 - k_f [E][S] + k_r [ES] \\ \frac{d[E]}{dt} &= -k_f [E][S] + k_r [ES] + k_{cat} [ES] \\ \frac{d[ES]}{dt} &= k_f [E][S] - k_r [ES] - k_{cat} [ES] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_{cat} [ES]\end{aligned}$$

([X] désigne la concentration de l'espèce X).

La matrice de Petersen est:

réaction	ordre	A	B	S	E	ES	P	taux de réaction
A et B produisent S	3	-1	-2	+1	0	0	0	$k_1 [A][B]^2$
formation de ES à partir de E et S	2	0	0	-1	-1	+1	0	$k_f [E][S]$
décomposition de ES en E et S	1	0	0	+1	+1	-1	0	$k_r [ES]$
décomposition de ES en E et P	1	0	0	0	+1	-1	+1	$k_{cat} [ES]$

On obtient l'équation de la réaction:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [S] \\ [E] \\ [ES] \\ [P] \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & -1 & +1 & 0 \\ 0 & -1 & +1 & +1 \\ 0 & +1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & +1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} k_1 [A][B]^2 \\ k_f [E][S] \\ k_r [ES] \\ k_{cat} [ES] \end{pmatrix}$$