

Intérêt de l'emploi de la simulation numérique dans l'enseignement de la cinétique formelle

par D. Cabrol *, J. Basso et C. Cachet
*(Institut Polytechnique Méditerranéen,
Groupe de recherche pédagogique de chimie)
Université de Nice, 06034 Nice Cedex)*

N'exigeant aucune compétence particulière en informatique de la part de l'utilisateur, la simulation numérique présente un intérêt indéniable dans l'enseignement de la cinétique formelle.

Grâce à la souplesse des programmes existant elle permet une illustration riche et attrayante de l'enseignement magistral.

Par ailleurs, il devient ainsi possible de déterminer commodément les limites de validité des hypothèses simplificatrices fréquemment employées dans le traitement des données cinétiques.

Dans le cadre de la maîtrise ès sciences physiques destinée à la formation des professeurs de l'enseignement secondaire, le temps total réservé à Nice à l'étude de la cinétique correspond à 20 h de cours, 14 h de travaux pratiques et 10 h de travaux dirigés. Cet horaire se rapproche assez de la moyenne nationale, mais sa modicité fait que le nombre de manipulations et les types des réactions étudiées soient réduits.

S'il est vrai que l'étude de la cinétique chimique n'est pas au programme des classes de l'enseignement secondaire, l'enseignant lui-même doit souvent faire appel à la notion de vitesse de réaction pour rendre compréhensible à ses élèves le processus des transformations chimiques. C'est pourquoi il nous a paru indispensable, dans notre propre enseignement, de dépasser nettement l'étude des lois de vitesse simples. Il ne nous a pas échappé qu'une telle entreprise nécessitait un bagage mathématique élevé, lorsqu'on procède de façon classique. Il faut dès lors se garder d'un double danger :

d'une part, par leur élégance même, les mathématiques offrent un attrait propre et peuvent entraîner l'étudiant à des spéculations qui l'éloignent de la réalité matérielle

d'autre part, le débutant n'est pas toujours suffisamment rompu aux techniques des calculs physico-chimiques pour que la réalité physique lui apparaisse constamment à travers les symboles mathématiques qui la représentent.

Les difficultés pédagogiques et techniques qui

* Personne à qui toute correspondance doit être adressée.

résultent de cette situation sont de deux ordres : si, pour un mécanisme donné, il est en général aisé d'établir les équations de vitesse sous leur forme différentielle, on se trouve toutefois confronté souvent au problème de leur intégration analytique. Indépendamment des difficultés soulevées parfois par cette intégration, la forme des expressions obtenues est presque toujours assez complexe. Même pour des mécanismes relativement simples, il est bien délicat de faire comprendre à l'étudiant, à partir des expressions intégrées, la forme des courbes des concentrations en fonction du temps.

Dans le cas de systèmes plus complexes les équations différentielles ne sont généralement plus intégrables analytiquement. On est alors contraint, soit de se limiter à l'examen de cas particuliers, soit de faire certaines hypothèses simplificatrices. Or, il est toujours difficile de délimiter le domaine de validité de telles simplifications et d'apprécier l'ordre de grandeur des erreurs qu'elles peuvent entraîner. Fort heureusement, la simulation peut apporter une aide précieuse à l'enseignant pour l'illustration du comportement cinétique d'une réaction obéissant à un mécanisme donné la discussion du domaine de validité d'hypothèses simplificatrices, telles que celle de l'état quasi-stationnaire.

I. Principes de la simulation

Fondamentalement, cette simulation repose sur l'établissement d'un modèle muni de paramètres dont la réponse à diverses grandeurs d'entrée doit représenter convenablement le phénomène étudié (fig. 1).

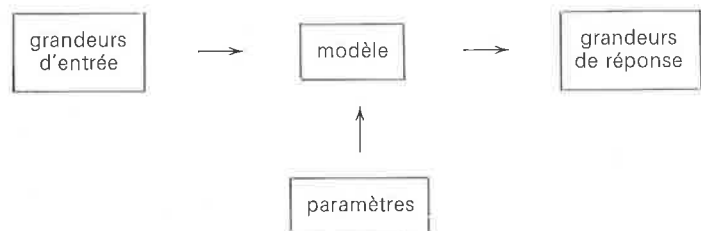


Figure 1.

Dans notre cas, *le modèle*, sous sa forme mathématique, est constitué par le système d'équations différentielles correspondant au mécanisme étudié. Il peut être éventuellement complété par les lois de variation des constantes de vitesse avec la température.

Les paramètres associés au modèle correspondent alors aux constantes de vitesse ou éventuellement aux grandeurs thermodynamiques permettant de calculer ces constantes pour une température donnée.

Les grandeurs d'entrée sont celles que l'opérateur peut faire normalement varier au cours d'une expérience réelle, c'est-à-dire les concentrations initiales et la température.

Les grandeurs de réponse sont les valeurs en fonction du temps des concentrations de chaque espèce réagissante, obtenues au cours de la simulation.

Suivant la façon dont on joue sur ces quatre éléments, différentes possibilités se présentent, par exemple : en ce qui concerne la démonstration de mécanismes simples, il est facile d'illustrer l'influence des paramètres sur la forme des courbes $(C_i) = f(t)$. L'étudiant acquiert ainsi la possibilité de tracer rapidement un grand nombre de courbes caractérisant des mécanismes variés qu'il aura choisis lui-même. Dans ce contexte la simulation constitue une illustration particulièrement attrayante du cours et pourrait être utilisée dès le premier cycle ; puisque la simulation permet de choisir à sa guise toutes

les grandeurs d'entrée, en particulier les concentrations initiales et les constantes de vitesses, on peut, pour des mécanismes complexes, déterminer rigoureusement les valeurs des concentrations de toutes les espèces qui interviennent au cours de la réaction. Ces données étant acquises, on peut ainsi discuter à partir de bases sûres la validité des approximations les plus fréquemment employées en cinétique.

II. Déroulement d'une simulation

Suivant la nature du phénomène étudié et des moyens dont on dispose, on peut avoir recours à différentes méthodes de simulation :

les essais sur modèle réduit : l'objet de l'étude est reproduit à une échelle permettant sa matérialisation en laboratoire. C'est le cas par exemple des études de profils en soufflerie.

la simulation analogique : on réalise un modèle dont le comportement est régi par les mêmes équations mathématiques que le phénomène physique étudié. On peut utiliser des modèles analogiques de natures diverses : mécaniques, hydrauliques, électriques, etc...

la simulation numérique : il est possible d'écrire des programmes spécifiques permettant d'effectuer l'intégration numérique du système d'équations différentielles traduisant le modèle considéré. On a même pu établir des programmes généraux de simulation ne demandant de la part de l'opérateur aucune expérience préalable en informatique, ce qui rend cette technique particulièrement intéressante pour l'enseignement.

Le programme que nous utilisons (C.S.M.P.), adapté à l'ordinateur IBM 1130 aujourd'hui assez répandu dans les universités, répond à une telle condition ; il est d'une très grande simplicité d'emploi et en outre il reprend un formalisme directement issu du calcul analogique.

Les différentes étapes de la simulation peuvent être représentées par la figure 2.

En calcul analogique, le modèle mathématique est « matérialisé » par un circuit électrique, réalisé par câblage de différents « blocs fonctionnels » (multiplicateurs, intégrateurs, etc...). On doit donc établir un schéma de câblage, dit « schéma fonctionnel », représentant le modèle mathématique. Les résultats désirés sont obtenus par des mesures effectuées sur le circuit électrique réel.

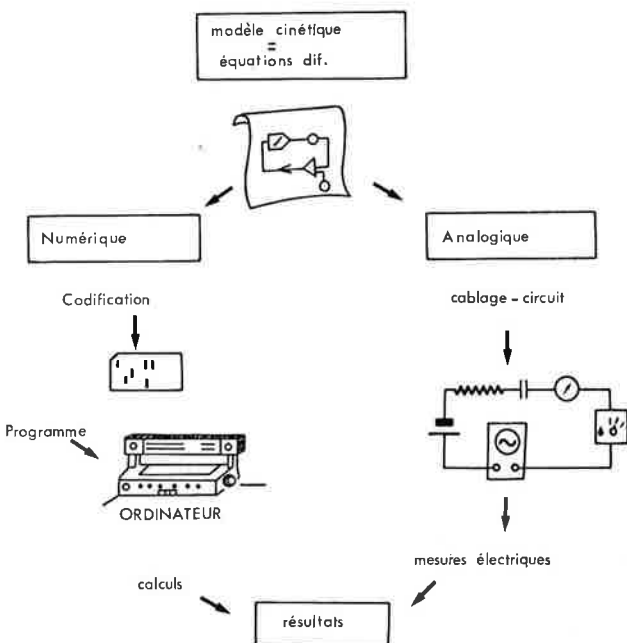


Figure 2

En simulation numérique (CSMP), chaque bloc fonctionnel est remplacé par une portion de programme pour laquelle nous conserverons le terme de « bloc »; le schéma de câblage précédent est remplacé par un schéma de connexion entre blocs qui est codifié pour permettre, par l'intermédiaire du programme, de procéder à l'intégration numérique du système d'équations différentielles.

Pour la mise en œuvre du programme C.S.M.P., on peut utiliser au maximum 75 blocs choisis parmi 25 types différents; le tableau I rassemble les types les plus couramment utilisés.

Tableau I

Bloc	Code	Schéma	Fonction
Multiplieur	x		$Y = a \cdot b$
Diviseur	/		$Y = a/b$
Sommeur	+		$Y = \pm a \pm b \pm c$
Changeur de signe	-		$Y = -a$
Constante	K		$Y = k$
Gain	G		$Y = k \cdot a$
Intégrateur	I		$Y = k + \int_0^t (a + l \cdot b + m \cdot c) dt$

Par exemple, si nous cherchons à simuler une réaction se déroulant selon deux étapes monomoléculaires successives, telles qu'on en rencontre dans les transmutations spontanées de substances radioactives :



le système d'équations différentielles s'écrit :

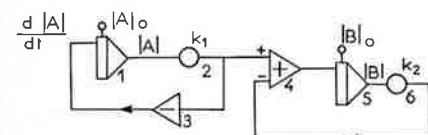
$$\frac{d|A|}{dt} = -k_1 |A|$$

$$\frac{d|B|}{dt} = k_1 |A| - k_2 |B|$$

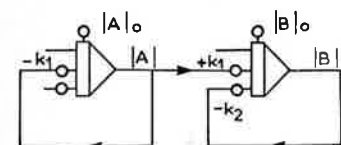
avec $|A| + |B| + |C| = |A|_0$

et $|B|_0 = |C|_0 = 0$.

Le schéma de connexion peut être représenté par :



En utilisant les différentes entrées pondérées des blocs intégrateurs, on peut réduire ce schéma à deux blocs intégrateurs :



Pour introduire les données dans la machine, on procède en trois temps :

Description du schéma

Les blocs constituant le schéma de connexion sont numérotés de manière arbitraire mais univoque. On décrit successivement chaque bloc par un code précisant son numéro, son type et les numéros des blocs qui lui sont reliés en entrée.

Par exemple le code : 2 G 1 spécifie que le bloc numéro 2 est un bloc « gain » (G) et qu'il est relié en entrée au bloc numéro 1.

Introduction des paramètres numériques

Lorsque le schéma a été complètement décrit, il faut préciser les valeurs des paramètres numériques associés aux différents blocs. Dans notre cas, ce sont les concentrations initiales, affectées aux blocs intégrateurs en tant que constantes d'intégration et les constantes de vitesses, affectées aux blocs gain comme coefficients d'amplification.

Informations complémentaires

Les données nécessaires au déroulement de la simulation doivent enfin être introduites dans la machine par l'utilisateur à la demande du programme.

Ces données sont relatives d'une part aux conditions de l'intégration (le temps total et le pas d'intégration), et d'autre part à la sortie des résultats (l'intervalle d'impression et le numéro des blocs dont la valeur de sortie doit être imprimée).

Dans le cas où l'on dispose d'un traceur de courbes, des données supplémentaires relatives aux courbes que l'on veut tracer sont nécessaires : quantités portées en ordonnées, échelles, etc...

Par un jeu de clés, l'utilisateur peut à tout instant interrompre le calcul pour modifier son modèle, les valeurs des paramètres, changer les unités ou les échelles, etc...

Au cours de ces interventions, l'ordinateur fournit à l'utilisateur peu expérimenté toutes les directives nécessaires.

III. Exemple concret d'application à l'enseignement

Compte tenu des effectifs (24 étudiants) par groupe, le temps d'enseignement dont nous disposons a été utilisé de la façon suivante :

Travaux dirigés (5 séances de 2 h chacune)

Trois séances conventionnelles (exercices et problèmes) et deux autres utilisées pour la préparation et l'exploitation en commun des résultats des simulations.

Travaux pratiques

Deux séances conventionnelles de 4 h, destinées à l'expérimentation cinétique.

Trois séances de deux heures chacune, consacrées aux simulations effectuées sur ordinateur.

Le temps réservé à la simulation représente donc 10 h sur un total de 24 h de travaux dirigés et pratiques.

Plus précisément, cette partie de notre enseignement a été regroupée en deux semaines, organisées de la manière suivante :

Première semaine : 2 h T.D. + 2 h T.P. sur machine, par sous-groupe de 8 étudiants.

La séance de travaux dirigés permet une introduction

rapide à la simulation, la présentation du formalisme du calcul analogique et du mode d'utilisation du programme C.S.M.P. Cette séance est suffisante pour que les étudiants puissent préparer seuls les données nécessaires à la conduite de simulations qu'ils réalisent au cours des T.P. qui suivent. Ces simulations sont relatives à des mécanismes simples, déjà étudiés dans l'enseignement magistral. Chaque binôme examine un mécanisme de son choix, à partir de ses propres schémas.

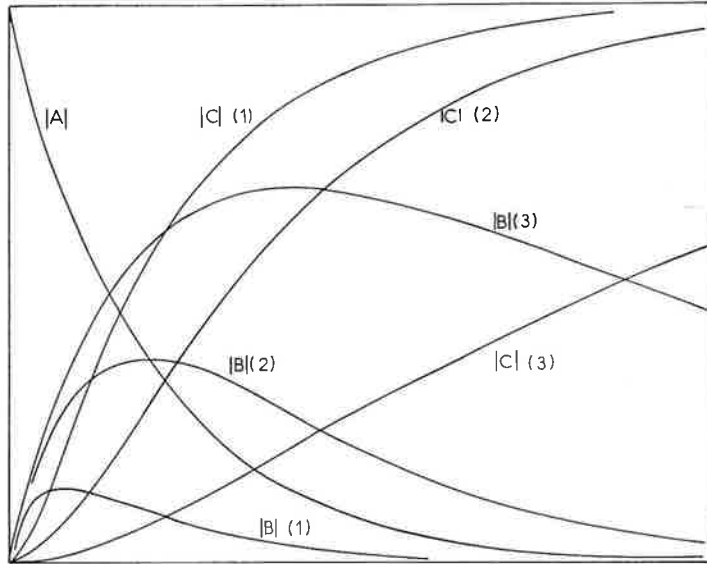
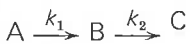


Figure 3

A titre d'exemple, nous représentons dans la figure 3 une série de courbes que des étudiants ont obtenues en cherchant à simuler le mécanisme précédemment cité :

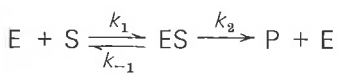


Ces courbes correspondent aux valeurs des constantes de vitesses :

- 1) $k_1 = 1$ $k_2 = 5$
- 2) $k_1 = 1$ $k_2 = 1$
- 3) $k_1 = 1$ $k_2 = 0,2$

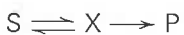
Deuxième semaine : 2 × 2 h T.P. + 2 h T.D.

Après cette phase d'initiation, nous avons proposé à l'ensemble des sous-groupes l'étude de la validité de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire appliquée au cas d'une réaction enzymatique se déroulant suivant le mécanisme de Michaelis-Menten :



(E = enzyme; S = substrat; P = produit; ES = complexe intermédiaire).

Le système d'équations différentielles (figure 4) traduisant le mécanisme est établi au cours de la première séance; il peut être utilement comparé à celui correspondant au mécanisme voisin :



lequel, ne comportant que des étapes monomoléculaires, est intégrable analytiquement. On examine également au cours de cette séance les conséquences, sur la forme de la loi cinétique, de l'application de l'hypothèse de l'état quasi stationnaire au produit intermédiaire ES.

Lois de vitesse

- (1) $\frac{d|E|}{dt} = -k_1 \cdot |E| \cdot |S| + k_{-1} |ES| + k_2 |ES|$
- (2) $\frac{d|ES|}{dt} = \frac{d|E|}{dt}$
- (3) $\frac{d|S|}{dt} = -k_1 \cdot |E| \cdot |S| + k_{-1} \cdot |ES|$

Équations de conservation

- (4) $|S| + |ES| + |P| = \text{Cste} = |S|_0$
 $|E| + |ES| = \text{Cste} = |E|_0$
 Avec $|ES|_0 = |P|_0 = 0$

Figure 4

Au cours de la séance de travaux pratiques suivante, chaque binôme a le loisir d'effectuer seul 3 ou 4 simulations de la réaction de Michaelis-Menten. En fixant un intervalle assez large pour le choix des constantes de vitesses, nous disposons ainsi d'une vingtaine d'exemples différents qui permettent, lors de la dernière séance de travaux dirigés, une discussion collective du domaine d'application de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire.

La figure 5 présente un schéma de connexion convenable pour simuler la réaction de Michaelis-Menten; remarquons qu'il est possible d'en construire un plus compact, mais moins simple à relier aux équations de vitesses. Nous avons préféré celui-ci pour des raisons pédagogiques.

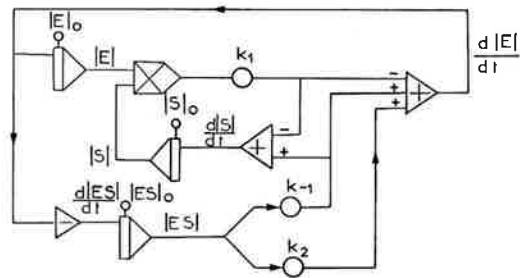


Figure 5

L'application de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire au produit intermédiaire ES permet d'exprimer la concentration de celui-ci par

$$|ES| = \frac{k_1 |E|_0 |S|}{k_{-1} + k_2 + k_1 |S|}$$

La vitesse de la réaction, définie par rapport au substrat S, devient alors :

$$v = -\frac{d|S|}{dt} = \frac{k_2 |E|_0 |S|}{k_m + |S|}$$

où $k_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ représente la constante de Michaelis.

On peut donc envisager deux cas limites :

a) Si la concentration du substrat est faible, $|S|$ peut être négligé devant k_m ; le phénomène obéit alors à une loi apparente du premier ordre par rapport à $|S|$, de constante

$$k_a = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} |E|_0$$

b) si la valeur de la concentration $|S|$ est au contraire élevée par rapport à celle de k_m , la loi apparente est

d'ordre zéro, la vitesse de la réaction est alors constante et vaut $v = k_2[E]_0$.

Pour montrer l'intérêt pédagogique de l'emploi des techniques de simulation, nous avons choisi parmi les résultats de nos étudiants trois exemples illustrant trois situations caractéristiques qui peuvent se présenter dans l'étude de la réaction de Michaelis-Menten. Nous avons aussi retenu les paramètres suivants :

$$[S]_0 = 2 \text{ moles.l}^{-1} \quad [E]_0 = 0,1 \text{ mole l}^{-1}$$

	k_1	k_{-1}	k_2	k_m
A (fig. 6)	0,1	1	10	110
B (fig. 7)	5	0,5	0,2	0,14
C (fig. 8)	1	1	1	2

Le cas A (fig. 6) représente la situation pour laquelle il est licite de retenir l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. La comparaison des valeurs de $[S]_0$ et de k_m montre qu'on se trouve dans la situation a). Il est facile de déduire ce résultat de l'examen du tableau des constantes de vitesses que l'on s'est données. Mais il faut rappeler à l'étudiant que ce choix est arbitraire et que dans la pratique expérimentale la seule manière de se rendre compte si l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire est applicable, consiste à vérifier que l'évolution de la réaction suit bien une loi du premier ordre par rapport à S.

Effectivement, nous constatons une bonne linéarité de la courbe $\log [S] = f(t)$, également reportée sur la figure 6. La valeur absolue de la pente de cette droite ($8,98 \cdot 10^{-3}$) est en excellent accord avec celle ($9,00 \cdot 10^{-3}$) déduite de l'expression

$$k_a = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0$$

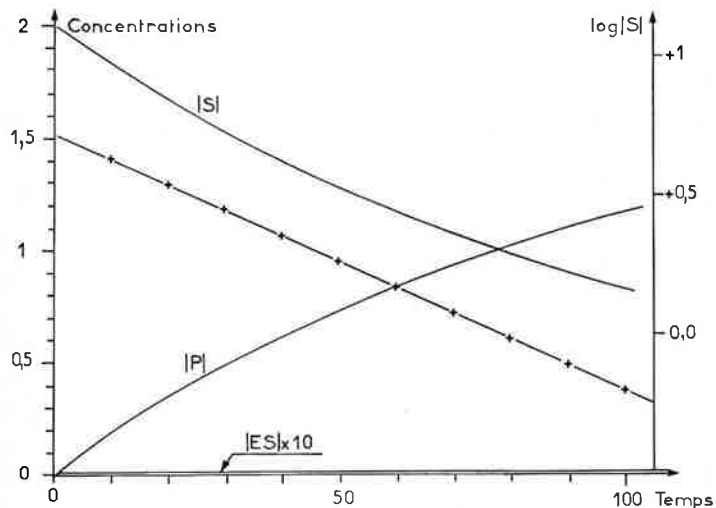


Figure 6

Le cas B (fig. 7) représente une situation voisine de celle envisagée sous b). Sans être tout à fait négligeable, k_m est petit devant $[S]_0$. Cela se traduit par une linéarité de la courbe $[S] = f(t)$ jusqu'au moment où le taux de transformation avoisine 75 %, mis à part les premiers instants de la réaction qui correspondent à l'établissement de l'état quasi-stationnaire.

Le cas C (fig. 8) représente une situation où il n'est plus possible de faire appel à l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. En ce qui concerne les valeurs des constantes de vitesses, nous nous sommes placés dans une situation intermédiaire des précédentes.

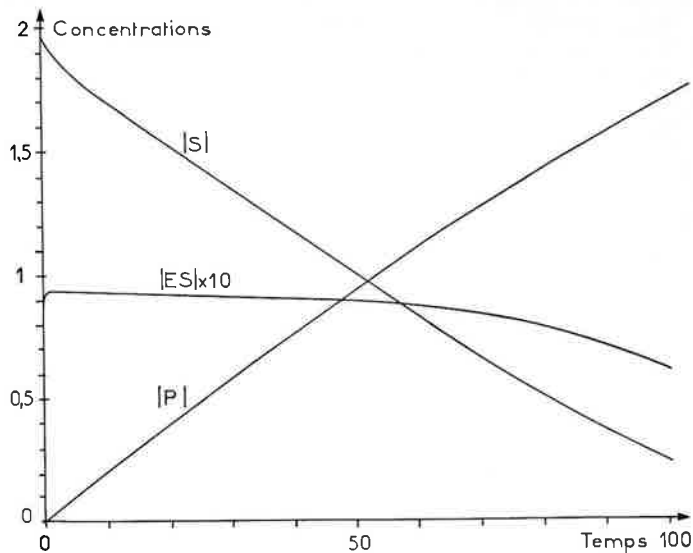


Figure 7

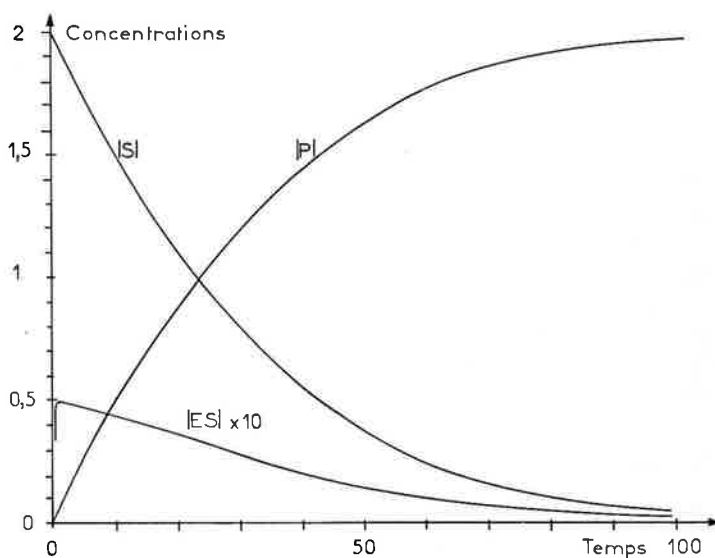


Figure 8

L'analyse des courbes obtenues confirme que nous ne nous trouvons pas dans la situation b), la décroissance de S en fonction du temps n'étant pas linéaire. Pour se rendre compte si la situation a) est réalisée, l'examen des courbes de la figure 8 ne suffit pas, malgré la décroissance de la concentration de l'intermédiaire ES. Il nous faut tracer la courbe : $\log [S] = f(t)$. La

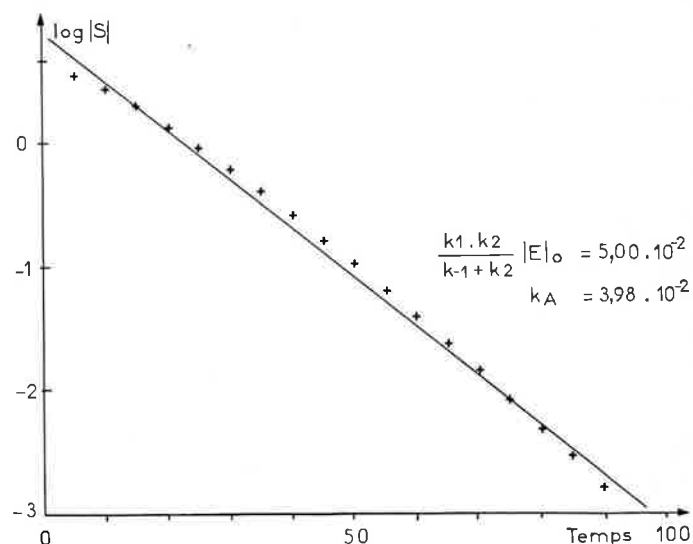


Figure 9

figure 9 montre bien que nous ne sommes pas en présence d'une droite et que la valeur de la constante apparente, déduite de la pente de la droite déterminée par la méthode des moindres carrés ($3,98 \cdot 10^{-2}$), s'écarte de plus de 20 % de celle ($5,00 \cdot 10^{-2}$) déduite de l'expression

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [E]_0$$

On peut ainsi attirer l'attention de l'étudiant sur le fait que si l'on n'avait pas choisi à priori les valeurs des constantes élémentaires k_1 , k_{-1} et k_2 , on ne pourrait aboutir aux conclusions précédentes que si les valeurs des concentrations du substrat sont connues avec une très grande précision. L'étudiant est ainsi sensibilisé au problème du choix, dans les cinétiques expérimentales, des techniques permettant une détermination optimale des valeurs de $[S]$.

En conclusion, à partir d'une vingtaine de situations analogues, nous avons cherché à développer chez nos étudiants une certaine prudence dans l'emploi des hypothèses simplificatrices en cinétique, mais simultanément nous avons voulu aussi leur montrer combien ces méthodes peuvent être fructueuses lorsqu'elles sont applicables.

L'expérience acquise nous a montré que, même pour des étudiants n'ayant pas de compétences particulières en informatique, cette méthode de travail rencontre un accueil très favorable, suscitant un intérêt indéniable, aussi bien pour les problèmes cinétiques abordés, que pour la simulation elle-même.

Par ailleurs, nous espérons avoir su souligner l'aide que la simulation peut apporter dans l'enseignement de la cinétique chimique, en particulier sur les points suivants :

- illustration des mécanismes
- discussion des hypothèses simplificatrices et des modes de traitement des données expérimentales.