

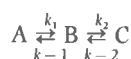
Une utilisation pédagogique du micro-ordinateur : Cinétique chimique simple et test de l'hypothèse de stationnarité

B. Renson ¹
J. Vandermeulen ¹

1. Motivation

Cette note présente un programme interactif destiné à familiariser les étudiants avec certains aspects de la cinétique chimique. Il a été mis au point pour réaliser des démonstrations sur les propriétés d'évolution d'un système idéalisé, dans le cadre d'un cours de chimie générale (1) destiné aux étudiants de première candidature en sciences naturelles.

Le programme, écrit en BASIC pour être utilisé sur micro-ordinateur APPLE II PLUS (48K), permet d'étudier le processus



L'intérêt principal du programme réside dans le fait qu'il affiche, à l'écran vidéo, l'évolution des réactifs, dans les conditions de concentrations et de constantes de vitesses choisies. En effet, les notions de cinétique demeurent souvent très abstraites pour les étudiants, lesquels ont tendance à ne voir qu'un jeu d'équations. Les manipulations et l'observation au laboratoire permettent une meilleure assimilation des notions. Il n'est toutefois pas toujours possible de trouver la manipulation simple et sans coût prohibitif, réalisable par les étudiants et apte à illustrer un problème cinétique particulier. L'avantage de l'ordinateur est d'atteindre le même objectif par la simulation. Le travail de codage ayant été fait, une fois pour toutes, le programme permet d'obtenir les réponses relatives à des conditions aussi variées qu'il est souhaité. Le caractère dynamique du graphisme (les courbes donnant l'évolution des populations se construisent point par point) ajoute un facteur de compréhension.

2. Le code

Le système des équations d'évolution s'écrit :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad (Ia)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] + k_{-2}[C] \quad (Ib)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - k_{-2}[C]. \quad (Ic)$$

L'intégration analytique du système est compliquée mais la situation se prête à une méthode d'intégration numérique. Nous avons utilisé la méthode de Runge-Kutta du second ordre sous la

forme d'un procédé d'Euler généralisé. Une fois les conditions initiales (que l'utilisateur est invité à spécifier) introduites, le programme estime les pentes moyennes dans le premier intervalle de temps et en déduit les concentrations à la fin de cet intervalle; il couvre ainsi, pas à pas, tout l'intervalle d'intégration.

Deux options sont présentes :

a) le domaine de variation du temps ainsi que l'incrément sont spécifiés par l'utilisateur;

b) le domaine du temps est fixé comme suit : c'est le temps requis pour atteindre (à mieux que 1 %) la concentration d'équilibre. (L'incrément est alors choisi de manière à optimiser le calcul.)

Le programme fait apparaître point par point les populations $p_A = [A]/([A] + [B] + [C])$,... des trois réactifs. Il est possible d'observer l'évolution d'une seule population ou des trois ensembles. Il est loisible, en option, de faire apparaître (et d'imprimer) les valeurs précises, en vue d'une comparaison plus précise que le graphique ou à des fins d'archivage.

3. Étude de l'hypothèse de stationnarité

Un programme similaire a été présenté par d'autres auteurs (2), mais il ne contient pas une caractéristique de notre code, celle de permettre le contrôle de l'hypothèse de stationnarité. Cette approximation consiste dans le cas présent à poser

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad (II)$$

pour permettre la transformation en un système de deux équations à deux inconnues, [A] et [C], plus imple à résoudre analytiquement.

Cette méthode est si généralement utilisée dans les applications de cinétique qu'il vaut la peine d'en examiner les conditions d'applicabilité sur un cas assez simple, pour être conscient de ses limites. On sait que l'approximation est bien adaptée lorsque $k_1 \ll k_2$, $k_{-1} \approx 0$, $k_{-2} \approx 0$, pour des raisons intuitivement évidentes. Dans le cas général, la qualité de l'approximation dépend de différents facteurs (concentrations initiales, valeurs relatives des constantes de vitesse) et il est instructif de comparer systématiquement les réponses obtenues par l'approximation de stationnarité et par le calcul (numérique) sans approximation.

Cette possibilité d'exploration méthodologique est offerte par notre code qui intègre à la fois le système complet et le système abrégé obtenu par approximation. Les populations correspondantes sont présentées à l'écran en deux couleurs différentes.

¹ Physique théorique et mathématique, Université de Liège, Institut de Physique au Sart Tilman, Bâtiment B 5, B-4000 Liège 1, Belgique.

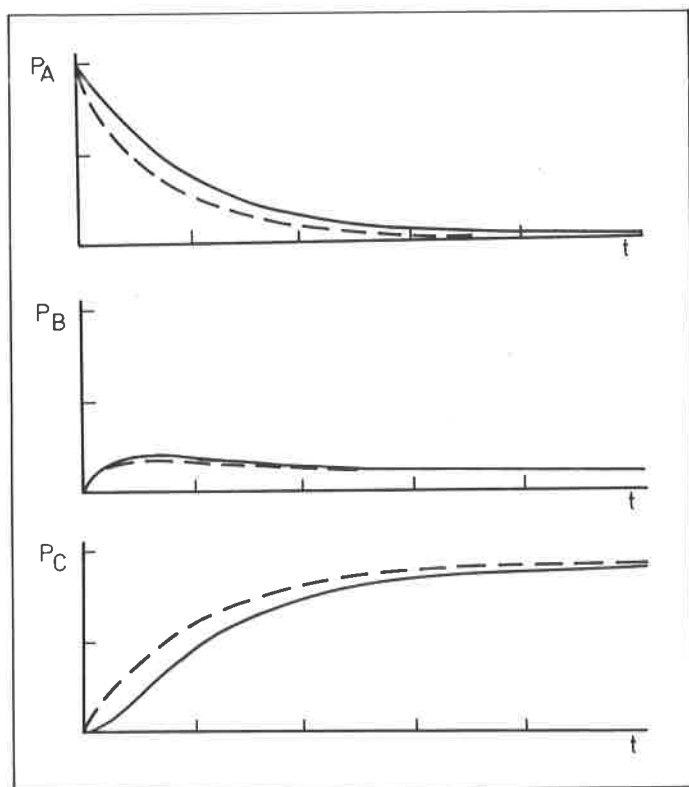


Figure 1. Évolution comparée des populations des réactifs, pour les valeurs des constantes données dans le texte. Traits interrompus : approximation de stationnarité; traits continus : solution complète.

Le micro-ordinateur est associé à une imprimante qui peut reproduire les informations portées à l'écran. Pour une meilleure lisibilité, nous avons redessiné et nous présentons ici les figures

obtenues dans le cas où le réactif A est seul présent en $t = 0$ et où les constantes de vitesse valent $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0,1$, $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0,3$. La figure 1 donne l'évolution comparée des trois populations avec l'hypothèse de stationnarité (courbe en traits interrompus) et sans elle (traits continus). On voit que, pour le jeu de paramètres choisis, la différence est tout à fait appréciable à certains temps, les populations finales étant néanmoins presque égales.

4. Expérience acquise

Le programme est utilisé depuis deux ans à la présentation de démonstration lors de séances de travaux pratiques par groupes d'une trentaine d'étudiants. Il se révèle que ces démonstrations constituent un complément du cours théorique très apprécié par les étudiants qui retiennent bien, grâce à cela, les notions fondamentales.

Au cours d'une séance de démonstrations, la production sur l'écran est d'abord fournie selon un plan déterminé, puis les questions des étudiants orientent ensuite l'exploitation. Les plus curieux sont autorisés à prolonger la séance en utilisant eux-mêmes le micro-ordinateur.

Les auteurs remercient MM. A. Cornelis et A. Deville pour d'utiles discussions. Ce travail a été suggéré par le Professeur P. Laszlo et réalisé dans son laboratoire, sous l'égide du contrat : « Recherche sur l'éducation par les multi-médias-111 » du Ministère de l'Éducation Nationale (Bruxelles).

Bibliographie

- (1) P. Laszlo « Leçons de chimie », tomes I à III, Hermann.
- (2) S. W. Orchard et M. B. Mooiman, *Journ. Chem. Ed.*, 1981, **58**, 409. Nous avons eu connaissance de cet article alors que notre travail de mise au point était terminé.

Marie-Blanche Dixmier ¹
Alain Tchaplà ¹

Analyse qualitative de quelques substances volatiles des vins en C.G.L.

Les techniques de chromatographie gazeuse et de chromatographie liquide à haute performance sont très couramment utilisées pour analyser qualitativement et quantitativement des mélanges plus ou moins complexes, venant aussi bien d'usines de l'industrie chimique et agro-alimentaire que de laboratoires de recherches. Il est donc nécessaire d'en inclure l'étude tout particulièrement dans le cadre d'une formation conduisant aux D.U.T., Licence et Maîtrise de chimie.

Pour illustrer le large domaine d'application de ces méthodes d'analyse, leurs limites et leurs capacités, un choix de manipulations peu compliquées, mais s'appliquant à un problème concret, aide à une meilleure mémorisation des connaissances pour les étudiants. Ce dernier point fait l'objet des manipulations rapportées ici.

Ainsi, après avoir abordé l'enseignement théorique et pratique de la chromatographie gaz-liquide en l'illustrant par le traitement de mélanges préparés (1), il est proposé d'appliquer les connaissances acquises à l'analyse partielle d'un produit naturel : le vin.

Introduction

Le vin est une solution hydroéthanolique complexe dans laquelle plus de 250 espèces ont été identifiées (2, 3). Certaines sont à des concentrations supérieures au g.l^{-1} [glycérol, acides tartrique, malique et citrique, sels minéraux, tanins, sucres (2, 3)].

¹ Département Chimie de l'I.U.T. d'Orsay-1, B.P. 23, 91406 Orsay Cedex.