Calculer, simuler, enseigner avec Excel

Alain Perche* *maître de conférences*

Summary : ***Calculating, simulating and teaching with Excel***

Calculations, simulations and self-learning problems can easily be realized with Microsoft Excel : some examples are presented in the field of general chemistry (acid-base titration, kinetics and thermodynamics). Numerical methods and programming tips are given in the annexe

Mots clés : ***Enseignement, chimie générale, tableur.***
Key-words : *Teaching, general chemistry, spreadsheet.*

Le tableur ™Excel est un outil exploité dans tous les laboratoires et il sert à présent à l'initiation à l'informatique au cours des premières années de DEUG. Il serait très restrictif de limiter ses possibilités scientifiques au tracé de graphiques, à l'exploitation statistique de données expérimentales ou encore à la gestion comptable ou pédagogique.

Les capacités offertes par ce logiciel dans les domaines du calcul scientifique sont en effet extrêmement étendues et elles peuvent couvrir une large part de la chimie générale.

Ces possibilités de calcul deviennent encore plus attractives lorsqu'elles font appel aux possibilités ergonomiques interactives offertes par Excel (compteurs, curseurs, boîtes de dialogue...), aux représentations graphiques bi- et tridimensionnelles et aux possibilités de dessin et d'animation.

On réalise alors en peu de temps des logiciels de simulation élaborés et à l'ergonomie attrayante.

L'analyse de réponse s'effectue grâce aux nombreuses fonctions logiques, et la programmation en Visual Basic permet des générations aléatoires ou pseudo-aléatoire d'énoncés, ou la consultation de bases de données interactives. La saisie des réponses elle-même peut s'effectuer en tapant une relation mathématique dans la zone prévue pour la réponse : le tableur sert alors de calculette ou de bloc-notes.

Ayant « détourné » certaines fonctionnalités du tableur afin d'en tirer profit dans ma pratique pédagogique quotidienne, j'ai conçu et réalisé un ensemble d'une quarantaine d'exercices et problèmes interactifs et une dizaine de modules de simulation grâce au tableur Excel ; ces réalisations sont actuellement exploitées dans le module de thermodynamique de la réactivité chimique du projet PCSM (premier cycle sur mesure) de l'université en ligne.

Je vous propose d'examiner à présent quelques exemples de simulations ou de didacticiels dans des domaines variés de la chimie générale ; pour chacun de ces exemples, après une brève description du logiciel, je présenterai en annexe la méthode de calcul utilisée et le mode de programmation correspondant du tableur :

1) Simulation en chimie analytique : courbes de dosages pHmétriques sans approximations.

2) Simulation en cinétique chimique : illustration de la validité de l'approximation dite de l'étape la plus lente.

3) Simulation en thermodynamique : calcul de l'état final d'un système dans lequel se produit une réaction quelconque connaissant l'état initial.

4) Ensemble de didacticiels en thermodynamique : problèmes d'autoformation de niveaux et géométries variables...

Simulation : courbes de variation de pH lors d'un dosage

Niveau de compétences : élémentaire.

Temps nécessaire à la programmation : 1 à 2 heures.

Le programme présenté correspond à la situation suivante :

Soit un becher contenant un mélange de 10 mL d'un acide faible AH de concentration c1 (par exemple 0,1 M) et de pKa = pK1 et de 10 mL d'un acide fort BH de concentration c2 (0,05M par exemple).

On verse dans le becher une solution de soude de concentration c3 (0,2 M par exemple).

Le but du calcul est de retrouver l'évolution des concentrations des espèces présentes dans le becher en fonction du volume de solution de soude versé, vb.

L'intérêt de la simulation présentée sur la *figure 1* réside dans son ergonomie (et surtout dans la rapidité de programmation) : les paramètres de la programmation (pKa, concentrations...) varient lorsque l'on agit sur les compteurs et l'on visualise instantanément l'effet de leur variation sur la forme des courbe présentées.

* Lauréat 1997 du prix de la commission interdivisions Enseignement de la SFC.
LEMM, bât. C11, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.33.62.55. Fax : 03.20.43.69.77.
E-mail : alain.perche@univ-lille1.fr

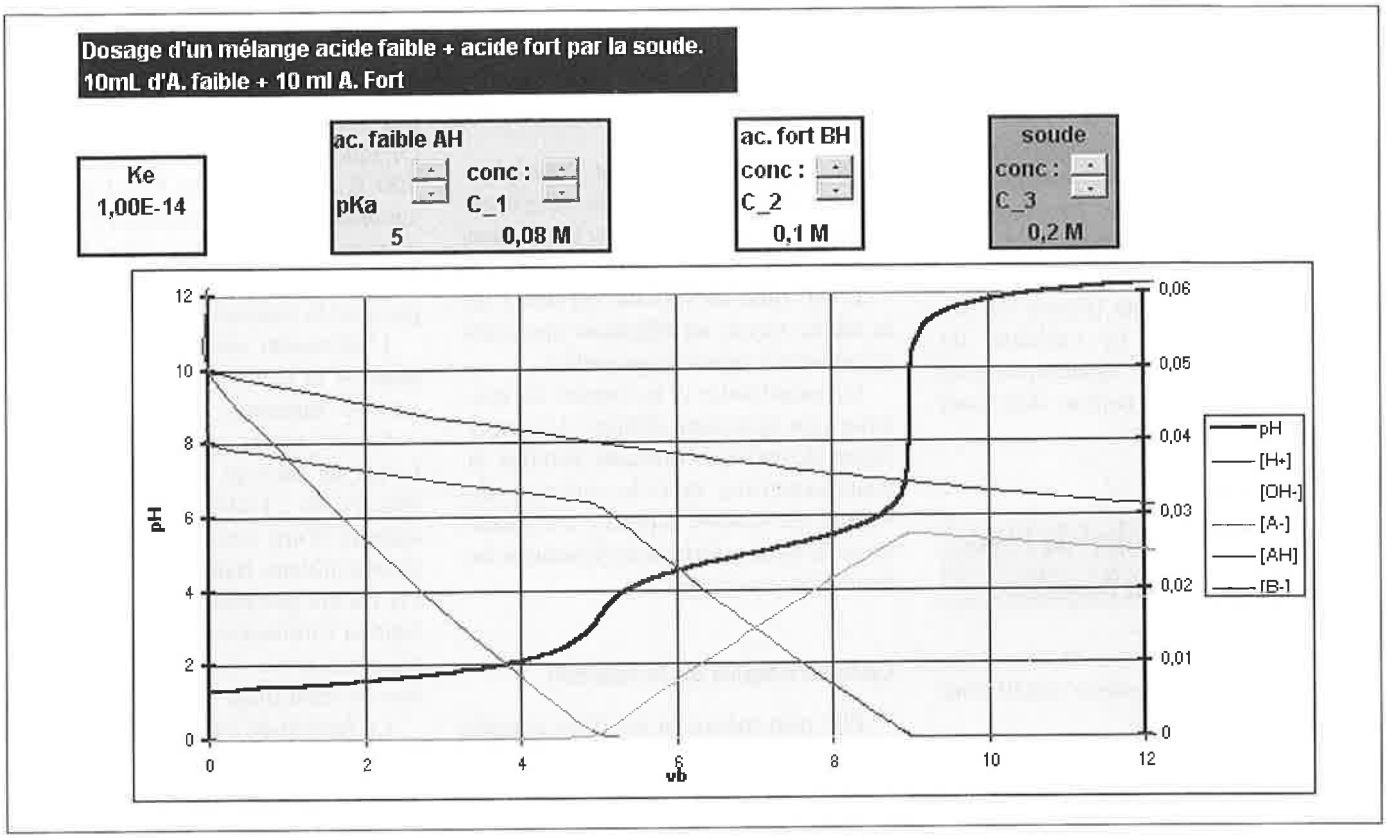


Figure 1 - *Simulation de dosages acido-basiques.*

Simulation cinétique : illustration du principe de l'étape la plus lente

Niveau de compétence : moyen.

Temps nécessaire : une demi-journée.

Le logiciel présenté *figure 2* permet la visualisation sous forme de courbes tracées en fonction du temps des concentrations des réactifs, intermédiaires et produits pour des réactions successives. Cette visualisation est réalisée avec et sans l'approximation de l'étape la plus lente.

L'utilisateur peut, soit choisir parmi des situations préprogrammées, soit définir lui même les conditions initiales.

La visualisation des courbes calculées avec et sans approximation permet instantanément d'apprécier le bien-fondé de l'approximation.

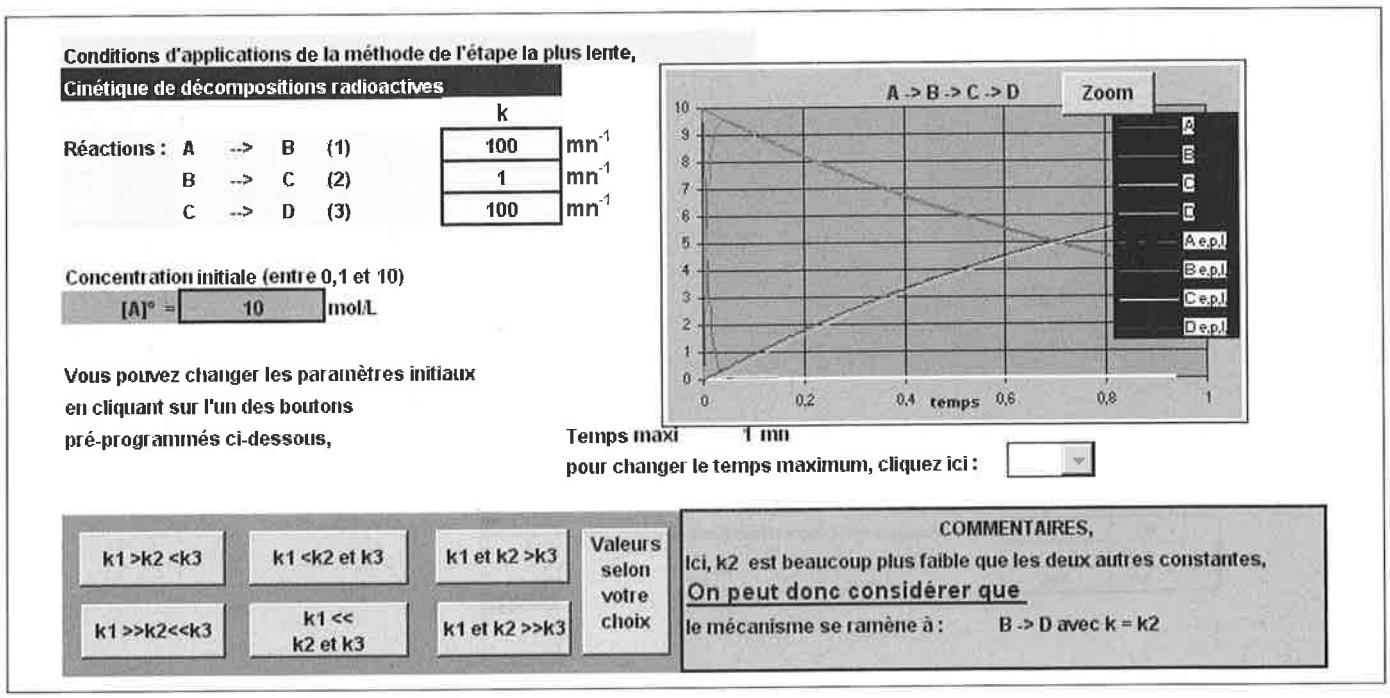


Figure 2 - *Simulation cinétique ; validité de l'approximation dite de « l'étape la plus lente ».*

Le graphique présente les variations des concentrations des quatre composé A, B, C et D en fonction du temps lorsque les courbes sont obtenues à partir des calculs rigoureux ou à partir de l'approximation de l'étape la plus lente. La visualisation est largement améliorée en demandant un « zoom » qui amène le graphique en plein écran (*figure 3*). Un commentaire sur la validité de l'approximation est également proposé : il aide l'utilisateur dans son analyse de la situation.

Simulation du calcul de l'état d'un système à l'équilibre

Le simulateur décrit ci-dessous fournit l'état final d'un système réactif dont l'état initial est connu.

Il donne non seulement l'avancement de réaction en mol, mais aussi le taux d'avancement de réaction et le quotient réactionnel Q (ou monôme des activités) à l'équilibre.

Caractéristiques du système

L'état initial est défini à partir des quantités de matière des réactifs et des produits.

On y précise également l'état physique des partenaires de réaction. Lorsque cet état est gazeux, la pression partielle initiale est calculée.

L'état final du système est décrit de la même façon, en affichant quantités de matière et pressions partielles.

La température et le volume du système sont également définis ; la température demeurera constante pendant la transformation, mais la variation du volume du système dépendra des conditions de la transformation (à volume ou à pression constante).

Caractéristiques de la réaction

Elle peut mettre en jeu deux réactifs et deux produits.

Les cœfficients stœchiométriques sont choisis entre 0 et 3, un coefficient nul correspondant à la non-existence du composé correspondant.

La réaction est définie thermodynamiquement à partir de sa constante d'équilibre K à 300 K et de son enthalpie standard de réaction à 298 K. Lorsque la température est différente de 300 K, la constante K est calculée automatiquement (en faisant l'approximation « classique » selon laquelle l'enthalpie standard de réaction ne varie pas avec la température).

L'utilisateur choisit aussi les conditions de la transformation (pression ou volume constant).

Les résultats sont présentés sous forme de tableau et d'histogrammes (*figure 4*) ; l'affichage des conséquences d'une variation d'un des paramètres initiaux étant quasi instantané, il est même possible de visualiser en continu l'influence de la variation de la température ou du volume sur l'évolution de l'état final.

La lecture de l'écran est aisée : par exemple, dans l'exemple présenté qui correspond à une réaction hétérogène, on voit que : à 300 K dans un système de volume initial de 25 L, lorsqu'on a initialement 2 mol de gaz A réagissant

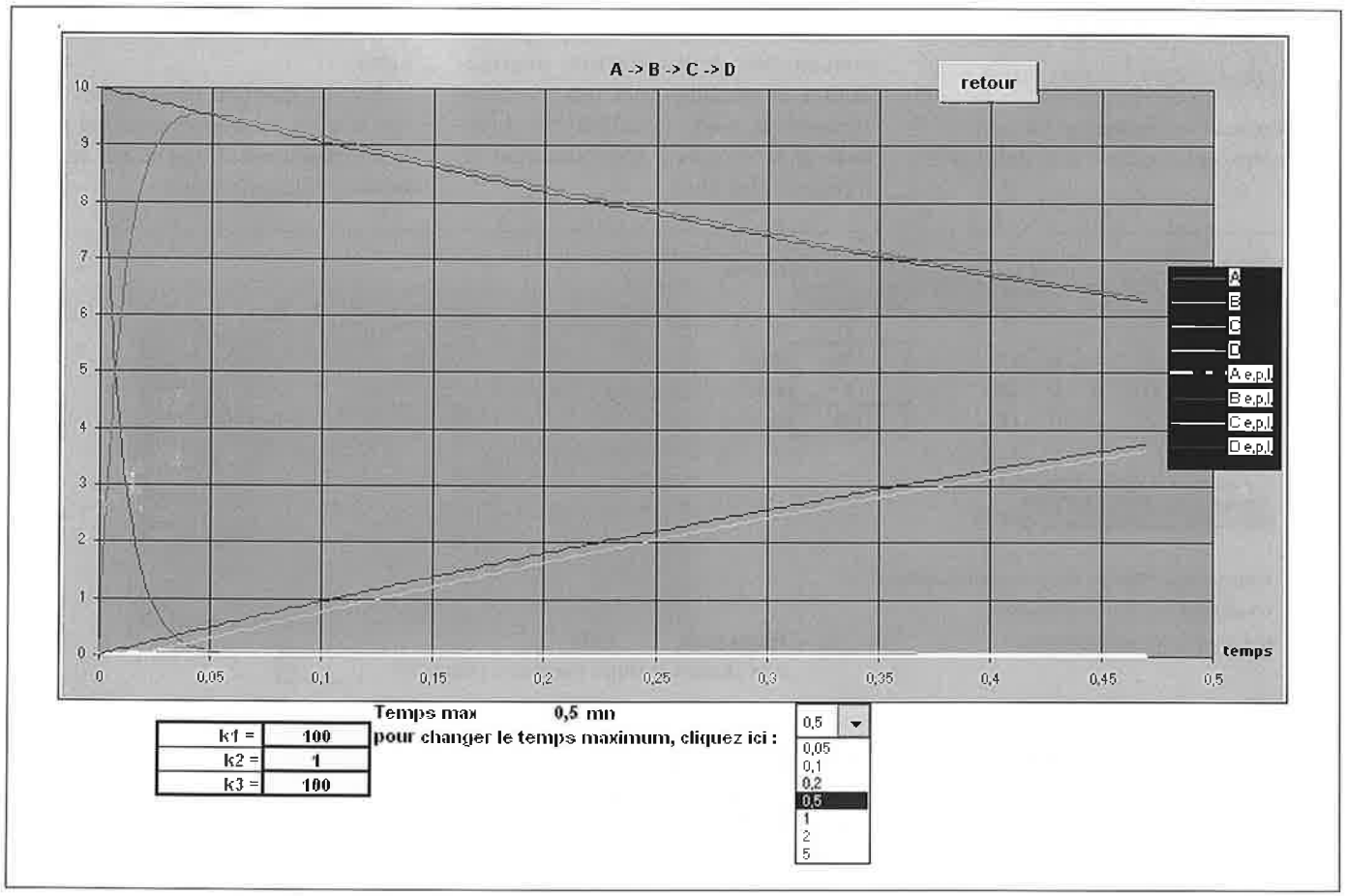


Figure 3 - Simulation cinétique ; grossissement des courbes en plein écran.

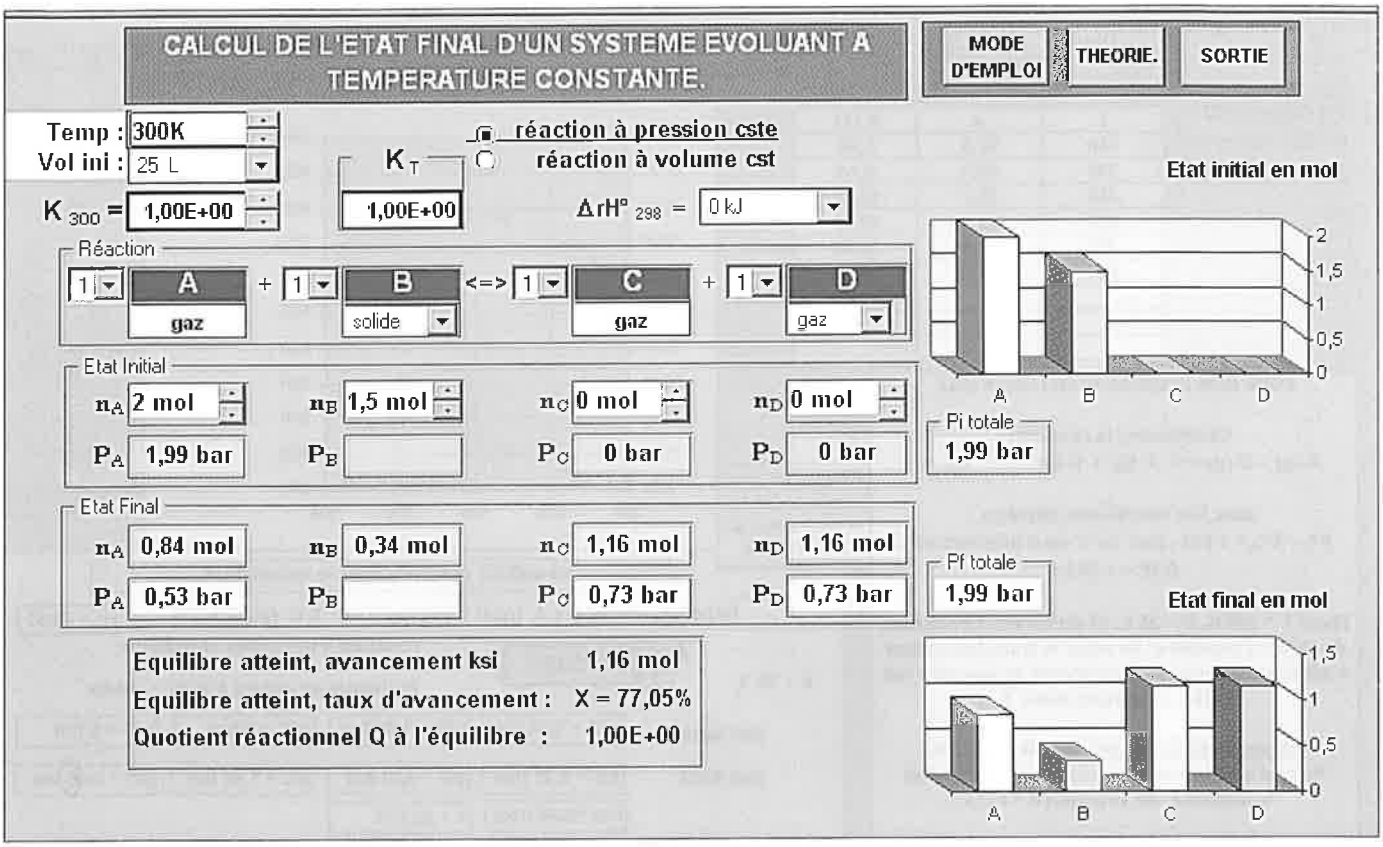


Figure 4 - *Simulateur de calcul d'état d'équilibre.*

avec 1,5 mol de solide B et que la constante d'équilibre de cette réaction vaut 1, il reste à l'état final 0,84 mole de A et 0,34 mol de B alors que 1,16 mol de C et D se sont formées.

Tous les paramètres pouvant avoir une influence sur l'évolution d'une transformation chimique peuvent être modifiés, ce qui présente un grand intérêt pour un enseignant désireux d'illustrer l'influence de telle ou telle grandeur, mais peut être source de confusion pour l'étudiant qui risque de changer plusieurs variables à la fois. C'est pourquoi j'utilise ce simulateur dans des conditions très directives en ne permettant à l'étudiant que l'étude de la variation d'un seul paramètre : l'étudiant est donc mis en face d'un problème à résoudre en utilisant le simulateur et en exploitant les possibilités du tableur pour représenter graphiquement l'évolution d'un paramètre en fonction de la variation d'un autre. Dans l'exemple présenté *figure 5*, il s'agit par exemple de faire varier la température et de constater puis d'expliquer l'évolution de l'avancement de réaction en fonction de cette variation.

L'étudiant choisit la température et voit immédiatement les paramètres du système à l'équilibre ; si ces derniers lui semblent intéressants, il peut stocker les résultats dans un tableau et choisir une autre température. Lorsqu'une série de résultats sont stockés, il peut faire tracer le graphe montrant l'évolution du système en fonction de la température. Il lui reste à interpréter cette évolution et à comparer avec les explications fournies par le programme.

Exercices interactifs d'auto-apprentissage en thermodynamique

L'ensemble d'exercices d'auto-apprentissage insérés dans le projet PCSM illustre bien d'autres possibilités pédagogiques d'Excel.

Génération aléatoire d'énoncés

Si le cadre général de l'exercice est en général fixe, le niveau de difficulté peut être choisi par l'utilisateur et les valeurs numériques de l'énoncé sont déterminées aléatoirement à l'intérieur d'une fourchette définie préalablement. Cela permet non seulement l'exploitation dans une même salle avec un groupe d'étudiants, chacun ayant un exercice différent à résoudre, mais aussi à chaque étudiant d'avoir une progression personnalisée et de tester diverses situations (la génération aléatoire d'énoncé ne consiste pas seulement à changer des valeurs numériques, mais aussi la réaction étudiée ou le type de situation finale).

Saisie et analyse de réponses numériques

Si l'utilisateur souhaite fournir une réponse immédiate, cette dernière sera analysée et commentée ; un certain nombre de réponses erronées sont prévues (par exemple l'oubli de conversion des pressions en Pa ou des volumes en m^3 pour le calcul des quantités de matière d'un gaz) et les messages correctifs correspondants sont alors fournis.

L'accès fréquent à un simulateur permet aussi d'estimer l'ordre de grandeur de la réponse ou d'illustrer tel ou tel concept.

Excel présente l'avantage de permettre d'effectuer directement les calculs dans une zone de réponse, il suffit pour cela de saisir sa réponse au clavier en tapant le signe « = ». Il est également possible d'utiliser les symboles

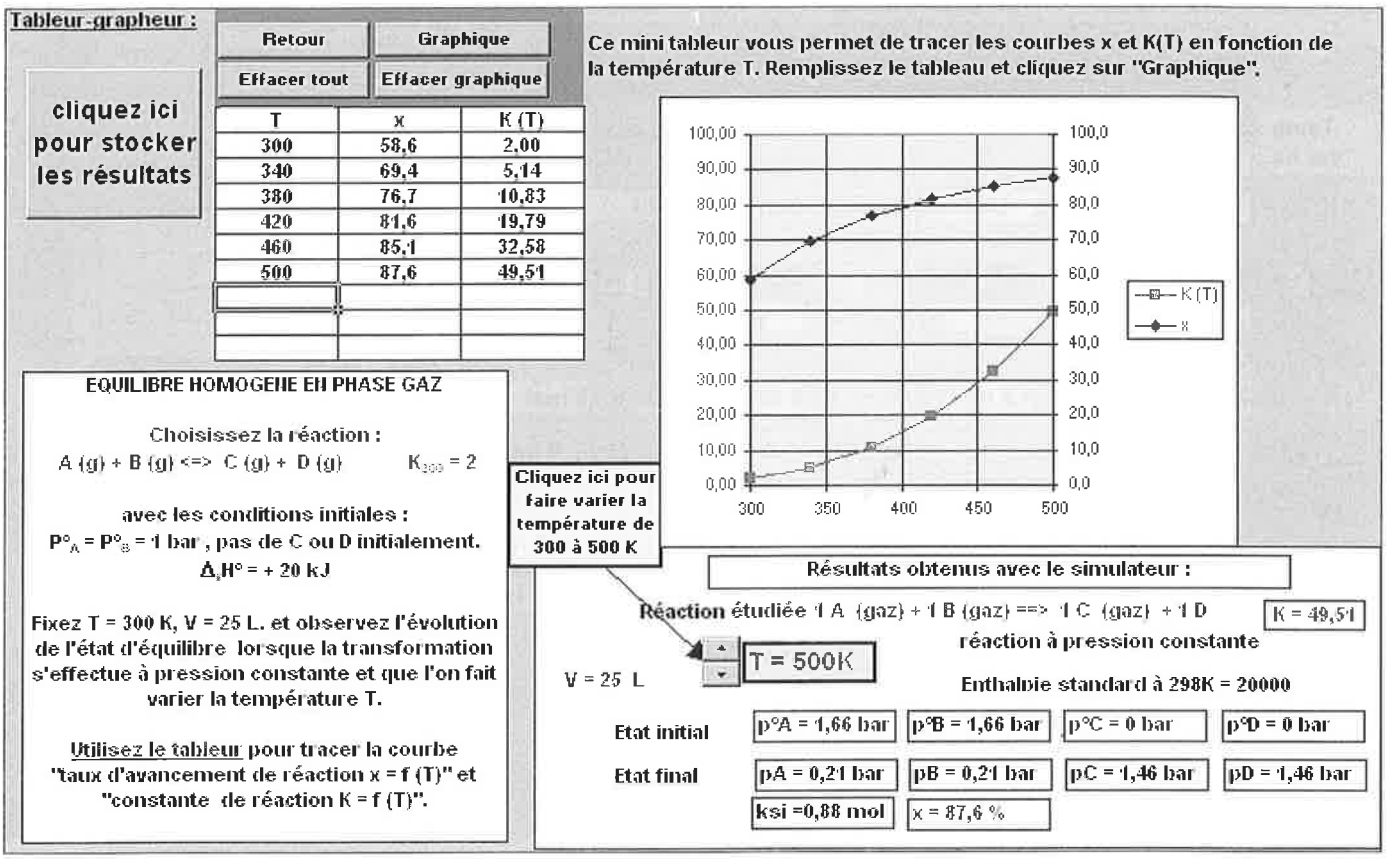


Figure 5 - *Exploitation guidée du simulateur : étude de l'influence de la température sur l'état d'équilibre.*

prédéfinis tels que T pour la température ou R pour la constante des gaz parfaits. Ces fonctionnalités sont illustrées sur la *figure 6*.

Le rôle essentiel de l'aide

L'aide est l'élément fondamental de l'apprentissage de la résolution de problèmes : elle se décompose généralement en plusieurs étapes : une première aide générale consiste en une analyse générale du problème et elle donne les grandes lignes de la résolution. Une aide plus précise suit : elle est alors personnalisée, c'est-à-dire qu'elle correspond précisément au problème posé dont elle reprend certains éléments. Si la complexité du problème le justifie, ce dernier est décomposé en « sous-problèmes » plus simples et des réponses numériques à des calculs intermédiaires peuvent être demandées ; dans ce cas, les réponses de l'étudiant seront analysées et commentées ; suivant la difficulté de la question posée, un accès à la réponse à cette question intermédiaire est possible ou non.

Le programme conserve souvent des traces du cheminement de l'apprenant à travers ces aides, ce qui permet de mieux guider l'étudiant en cas d'erreur de sa part en l'orientant vers tel ou tel domaine de l'aide.

Une aide sous la forme de rappels de cours et de définitions est également accessible à tout moment .

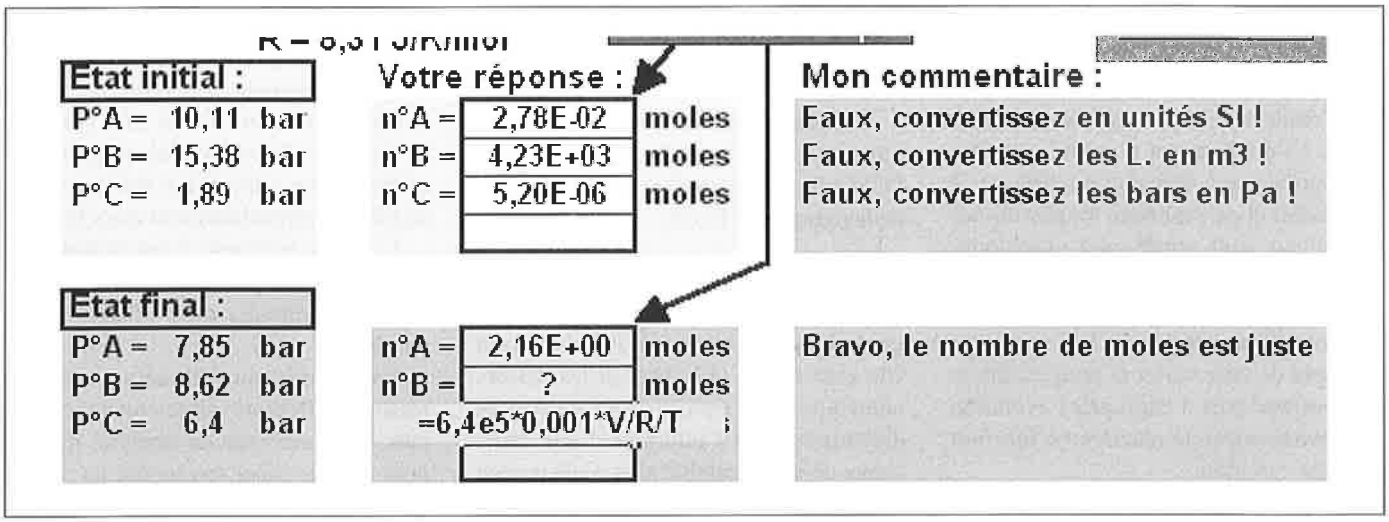


Figure 6 - *Exemples de saisie (en bas) et d'analyses de réponses.*

Consultation de bases de données

Certains problèmes demandent la consultation de tables de données thermodynamiques ; nous leur avons donné une forme très réduite (*figure 7*) occupant un minimum de surface. Un bloc-notes a également été créé permettant de stocker les valeurs des données utiles simplement en cliquant sur un bouton, ce qui évite d'avoir à recopier ces données sur une feuille de papier. Les valeurs ainsi recopiées peuvent être sélectionnées et utilisées directement lors d'une saisie de réponse.

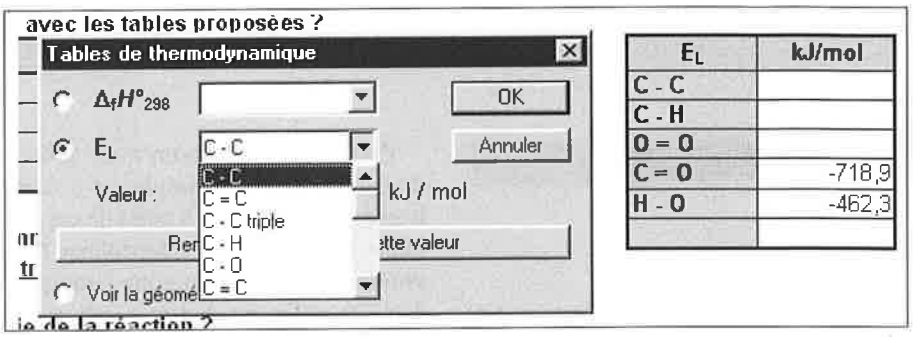


Figure 7 - Consultation d'une mini base de données.

Consultation de la solution

La consultation de la solution est toujours possible, pourvu que l'étudiant ait fait l'effort de consulter l'aide ou une partie de l'aide ou celui de proposer une réponse. La résolution du problème est alors présentée de façon très détaillée. Parfois, cette présentation du problème résolu débouche sur une ouverture comme dans l'exemple de la *figure 8* où l'objectif de l'étudiant était de trouver l'avancement de réaction à l'équilibre et où la solution permet l'exploitation d'un graphique interactif illustrant les différences entre l'enthalpie libre G d'un système et l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

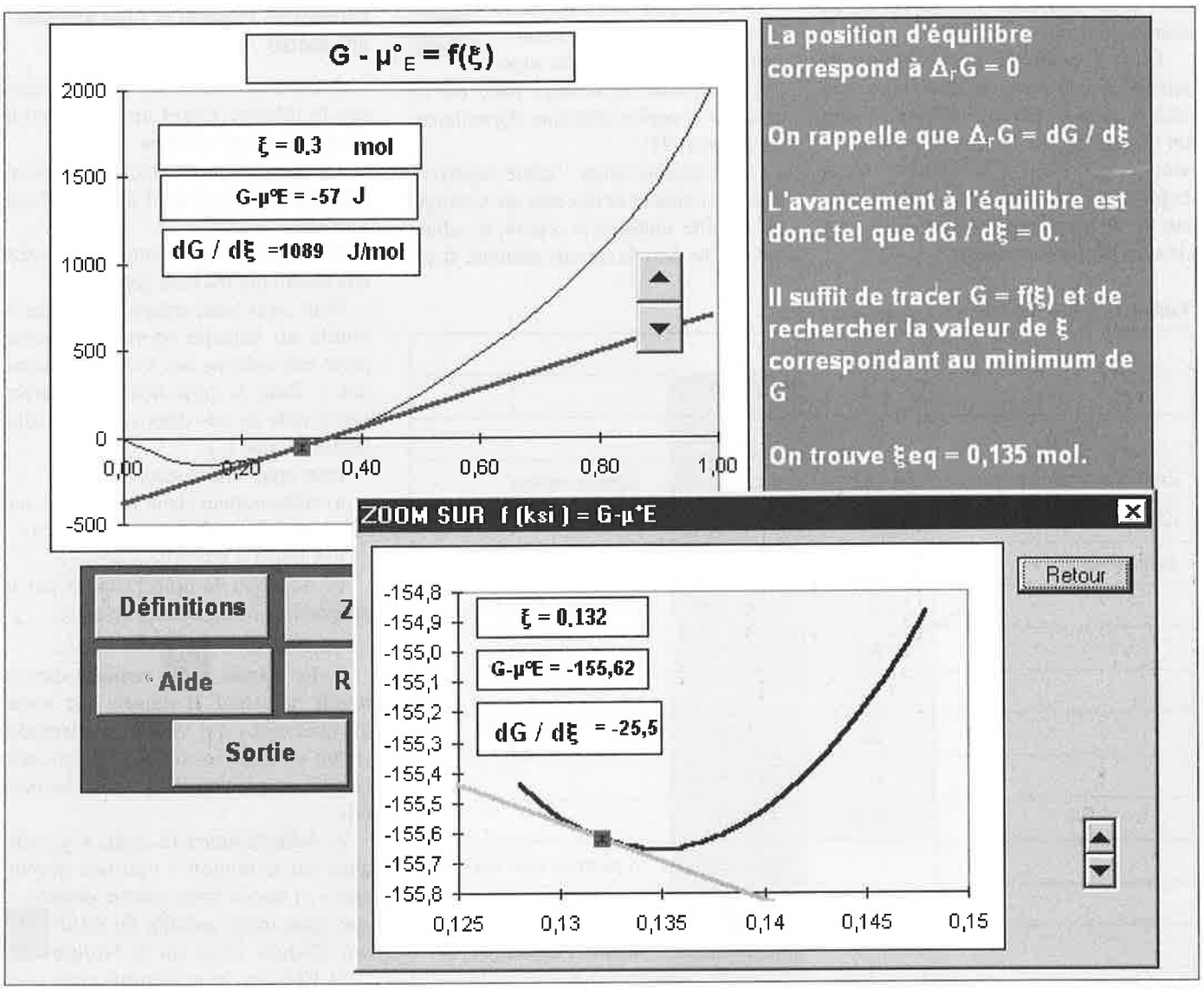


Figure 8 - Illustration des possibilités graphiques interactives lors de la présentation de la solution du problème.

Annexe : programmation

Généralités

Nommer les cellules

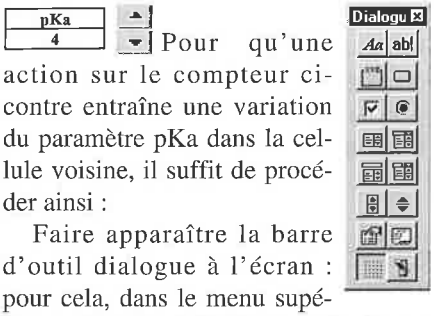
Il est très pratique de donner des noms à des cellules ou à des groupes de cellules ; cela permet une programmation lisible des calculs en remplaçant la relation « = C14 * B12/(C15*D2) » par l'expression « = p*V/(R*T) » par exemple.

On peut donner un nom à une seule cellule et, dans ce cas, il sera valable dans toutes les feuilles du classeur ou donner un nom à un groupe de cellules (ligne ou colonne). Dans ce dernier cas, si une zone colonne possède un nom, ce nom n'est utilisable que sur les lignes correspondantes.

Dans l'exemple reporté dans le *tableau I*, une zone de 10 cellules possède le nom x ; dans la colonne voisine, on a introduit sur 13 lignes une expression se calculant à partir de x. Cette expression est effectivement calculée sur les 10 premières lignes mais n'a pas de sens sur les 3 dernières.

Pour donner un nom à un groupe de cellules, le plus simple est d'écrire le nom au-dessus (ou à côté) de ces cellules (ici x), puis de sélectionner l'ensemble cellule nom et zone correspondante et, enfin, de choisir insertion puis nom puis créer dans le menu du tableur.

Utiliser les compteurs ou curseurs pour faire varier un paramètre



Pour qu'une action sur le compteur ci-contre entraîne une variation du paramètre pKa dans la cellule voisine, il suffit de procéder ainsi :

Faire apparaître la barre d'outil dialogue à l'écran : pour cela, dans le menu supérieur choisir *Affichage* puis *barre d'outils* et cocher *dialogue* (*formulaires* avec Excel 97).

Sélectionner alors l'icône représentant le compteur et dessiner un rectangle de la taille souhaitée à côté de la cellule pKa. Une fois le dessin terminé, il est entouré de 8 poignées permettant de changer ses dimensions. Placer alors le curseur sur le compteur et cliquer avec le bouton droit de la souris : un menu contextuel apparaît dans lequel on choisit « format d'objet » ; on remplit alors la section « contrôle » comme suit :

- valeur minimale : plus petite valeur de pKa souhaitée,
- valeur maximale : plus grande valeur de pKa souhaitée,
- pas : écart minimal entre deux valeurs de pKa (le pas est nécessairement entier),
- nom de la cellule : on indique ici le nom de la cellule dont la variation est régie par le compteur.

Enregistrer, modifier et faire exécuter une macro

Il est assez facile de faire exécuter par le tableur Excel une succession d'opérations pré-établies.

La suite d'opérations est alors regroupée dans ce que l'on appelle une « macro ».

Envisageons, par exemple, de créer une macro qui trace un graphique.

Pour créer cette macro, il faut que la feuille sur laquelle on se trouve comporte une colonne des x et une colonne des y. Dans la suite nous appellerons l'ensemble de ces deux colonnes adjacentes la zone x-y.

Pour créer une macro, il faut :

a) Sélectionner dans le menu « outil » l'option « enregistrer une macro ».

b) Choisir « nouvelle macro ».

c) Accepter le nom proposé par le programme ou en donner un autre.

d) Le bouton apparaît dans la feuille de calcul. Il signifie que toutes les opérations qui vont être effectuées seront mémorisées dans la macro, cela jusqu'à ce que vous cliquiez sur ce bouton.

e) Sélectionnez la zone x-y ; cliquez sur le bouton « assistant graphique » et tracez votre courbe jusqu'à ce que vous soyez satisfait du résultat. Cliquez alors sur le bouton

f) Effacez le graphique que vous venez de tracer (sélectionnez ce gra-

Tableau I - Donner des noms à des groupes de cellules.

	x	y	
	2	20	
Zone du tableur	2,5	28,75	Zone du tableur
définie comme	3	39	contenant la
étant la variable x	3,5	50,75	relation
	4	64	« = 3 * x* x + 4 * x »
	4,5	78,75	
	5	95	
	5,5	112,75	
	6	132	
	6,5	152,75	
		#VALEUR!	A partir de cette ligne
		#VALEUR!	la variable x n'est plus
		#VALEUR!	définie, l'expression est
			donc sans signification.

phique puis appuyez sur la touche « Suppr »).

Pour exécuter plus commodément la macro, on peut créer un bouton et associer une macro à ce bouton : la macro sera exécutée lorsqu'on cliquera sur ce bouton.

Le code correspondant aux opérations enregistrées se trouve dans un module visual basic accessible à l'aide des onglets du classeur. Ce code est en général suffisamment clair pour être compris et modifié ultérieurement.

Simulation : courbes de variation de pH lors d'un dosage

A l'inverse des méthodes habituellement proposées aux étudiants, on calcule le volume de soude vb correspondant à un pH du mélange imposé. Bien évidemment, on ne retient que les valeurs positives de vb. On trace alors pH = f(vb) ainsi que les autres courbes donnant l'évolution des concentrations des espèces présentes dans le becher.

L'utilisation des « compteurs » de la barre d'outils « dialogue » permet de changer les paramètres pKa ou concentrations et d'en visualiser instantanément les conséquences sur la courbe.

Le système à résoudre comprend 6 équations à 6 inconnues.

électro-neutralité : $[A^-] + [OH^-] + [B^-] = [H^+] + [Na^+]$

bilans :

$$[A^-] + [AH] = C_1 . (10/(20 + vb))$$
$$[B^-] = C_2 . (10/(20 + vb))$$
$$[Na^+] = C_3 . (vb/(20 + vb))$$

relations liées à l'existence d'équilibres :

$$K_A = \frac{[A^-].[H^+]}{[AH]}$$

$$Ke = [H^+]. [OH^-]$$

Programmation

Il faut définir en tête de la feuille de calcul les cellules contenant les constantes et les données nécessaires au calcul : C_1, C_2, C_3, puis Ke et pKa et Ka.

Dans le tableur Excel, on créera donc un tableau commençant par une colonne pH (colonne B) comprenant toutes les valeurs de 1 à 13 (avec un pas de 0,05 par exemple). On calculera $h = [H^+]$ dans la colonne suivante (C), puis $oh = [OH^-]$ dans la troisième (D). On calcule alors $y = [A^-]/[AH]$ dans la 4e et z = h-oh dans la 5e.

vb s'obtient alors dans la sixième colonne, à partir de la relation :

$$vb = (10.C_2 - 20.z + 10.C_1 . y/(1+y))/(z + C_3)$$

On complète le tableau par les colonnes donnant les concentrations de $[A^-]$, [AH], $[B^-]$ et $[Na^+]$ (colonnes H à K).

Pour le tracé des courbes, soit des concentrations, soit du pH, il convient de disposer de la colonne vb à gauche du tableau ; on recopiera donc les valeurs de vb dans la colonne A, à condition toutefois que ces valeurs soient positives, donc en utilisant une condition logique. On appelera V cette colonne.

On indique ensuite les en-têtes du tableau qui servira pour le calcul : V pour la colonne A, pH, h, oh, etc. pour les suivantes. On donne les noms correspondants à ces différentes colonnes et on crée la série de pH de 1 à 13 (donc sur environ 250 lignes) (*tableau II*) .

Il n'y a plus qu'à recopier vers le bas jusqu'à la fin du tableau... et à tracer les courbes que vous souhaitez en fonction de V.

Les calculs sont effectués dans une zone de la feuille de calcul qui n'est pas visible à l'écran et les variations des paramètres de départ (pKa, concentrations) sont visualisées de façon spectaculaire en introduisant des « compteurs ».

Simulation cinétique : illustration du principe de l'étape la plus lente

Principe des calculs cinétiques

La méthode d'intégration numérique utilisée est une méthode de Runge Kutta. Le principe, très connu, est décrit sommairement ci-dessous :

Les équations différentielles à résoudre sont de la forme $d(X)/dt = f(k_i, A, B...)$

où X représente une des espèces présentes dans le réacteur et k_i la constante de vitesse de l'une des réactions se produisant dans le réacteur.

Ce système se résout en tenant compte de l'état initial dans le réacteur. On définit un pas d'intégration h, puis, par exemple, on calculera la concentration A^{n+1} (au temps (n+1).h) à partir de la relation :

$$A^{n+1} = A^n + (RA_1 + 2.RA_2 + 2 RA_3 + RA_4)/6$$

avec, si f(A, B...) est l'expression mathématique de d(A)/dt :

$$RA_1 = h.f(A^n, B^n...)$$
$$RA_2 = h.f(A^n + RA_1/2, B^n + RB_1/2...)$$
$$RA_3 = h.f(A^n + RA_2/2, B^n + RB_2/2...)$$
$$RA_4 = h.f(A^n + RA_3, B^n + RB_3...)$$

Les paramètres RA, RB... s'appellent les paramètres de Runge Kutta.

Programmation

Il s'agit d'appliquer la méthode décrite ci-dessus au système d'équations différentielles suivant :

$$d[A]/dt = - k1.[A],$$
$$d[B]/dt = k1.[A] - k2.[B],$$
$$d[C]/dt = k2.[B] - k3.[C], \text{ etc.}$$

On définit donc un tableau dans lequel les calculs s'effectueront verticalement, chacune des lignes du tableau correspondant à un temps défini : temps 0 sur la première ligne du tableau, temps h sur la seconde, 2 h sur la troisième, etc.

Les colonnes correspondent aux concentrations des différentes espèces chimique ainsi qu'aux paramètres de Runge Kutta définis plus haut (*tableau III*).

h est le nom donné à la cellule qui contient la valeur du pas d'intégration,

B28, C28 et D28 sont les valeurs des concentrations A, B et C à l'instant A28, A0 est la valeur de la concentration initiale et A, B et C correspondent aux valeurs contenues respectivement

Tableau II - Programmation en colonnes des calculs de pH sans approximations.

V	pH	H	OH	y	z	vb	A	AH	B
=si(vb>0 ; vb ; 0)	valeur du pH	$=10^{-pH}$	=Ke/h	=Ka/h	= h- oh	= f(y, z)	= f1(vb,y)	= f2(vb,y)	= f3(vb)

Tableau III - Calculs cinétiques : valeurs numériques et contenus des cellules pour le calcul des concentrations. (Ce tableau se poursuit jusqu'à la ligne 216).

	A	B	C	D	E
27	temps	A	B	C	D
28		10			
29	0,005	9,512294271	0,4756146	0,0120709	2,029E-05
30	0,01	9,048374229	0,9048372	0,0466304	0,0001582

	A	B	C
27	temps	A	B
28	0	0	0
29	=A28+h	=B28+(F28+2*I28+2*L28+O28)/6	=C28+(G28+2*J28+2*M28+P28)/6

dans les colonnes B28 B216, C28-C216, D28-D216.

Les colonnes suivantes pour le calcul des paramètres de Runge Kutta (*tableau IV*) ; et enfin, les colonnes R à U pour les calculs effectués avec l'hypothèse de l'étape la plus lente (*tableau V*).

Ces expressions font appel à une fonction logique SI dont la syntaxe est la suivante :

=SI (condition ; expression si la condition est vraie ; expression si la condition est fausse)

Ainsi, A epl vaudra A° exp(-kt) si k_1 est la plus petite des 3 constantes de vitesse et zéro dans le cas contraire.

Plusieurs fonctions SI peuvent être imbriquées les unes dans les autres comme pour le calcul de D epl dont l'expression se lit :

SI k_1 est le plus petit des trois alors D epl = A0 - A epl, sinon, si k_2 est le plus petit alors D epl = A0 - B epl etc.

Pour changer les paramètres initiaux, il est apparu intéressant de proposer quelques situations imposées, c'est-à-dire de proposer le choix de quelques jeux de constantes de vitesse et de concentration initiale A° en exploitant l'existence de l'outil « **gestionnaire de scénario** » , la possibilité **d'enregistrer une macro** et de la commander par un **bouton**.

La zone de « commentaires » fonctionne avec les fonctions logiques SI imbriquées les une dans les autres.

Pour éviter toute utilisation incorrecte, on peut verrouiller la feuille, c'est-à-dire empêcher l'utilisateur de modifier le contenu d'une ou de toutes les cellules. Cette opération s'effectue à l'aide du menu outil puis protection puis protéger la feuille.

Calculs de l'avancement à l'état d'équilibre

L'avancement ξ s'obtient en résolvant l'équation $Q(\xi) = K = \Pi a_i^{.ni}$ où a_i représente l'activité du composé i.

Suivant l'état physique du composé i, cette activité vaut soit pi/p° lorsque i est un gaz, soit 1 lorsque i est un solide. Il suffit donc d'exprimer la pression partielle du composé i en fonction de x pour obtenir l'équation à résoudre. On pourrait obtenir la solution de cette équation sans programmation en utilisant le solveur d'Excel mais avec la contrainte de devoir lancer l'opération après chaque modification de l'un des paramètres initiaux. Nous avons donc préféré une résolution automatique de l'équation $Q(\xi) = K$ en procédant comme suit (*tableau VI*).

La colonne B contient 10 valeurs de ξ (x) de B25 à B35, programmées de sorte que ξ varie entre ε et le maximum

Tableau V - Calculs des concentrations avec l'hypothèse de l'étape la plus lente (e.p.l.).

	R	S	T	U
27	A e,p,l,	B e,p,l,	C e,p,l,	D e,p,l,
28			10	
29			9,9501248	0,0498752

	R	S
27	A e,p,l,	B e,p,l,
28	=SI(k_1=MIN(k_1;k_2;k_3); A0*EXP(-k_1*A28);0)	=SI(k_2=MIN(k_1;k_2;k_3); A0*EXP(-k_2*A28);0)

Tableau IV - Calcul des paramètres de Runge Kutta.

	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
27	RA1	RB1	RC1	RA2	RB2	RC2	RA3	RB3	RC3	RA4	RB4	RC4
28	-0,5	0,5		-0,49	0,48	0,01	-0,49	0,48	0,01	-0,48	0,45	0,02
29	-0,476	0,45	0,02	-0,46	0,43	0,03	-0,46	0,43	0,03	-0,45	0,41	0,05

	F	G	H	I	J
27	RA1	RB1	RC1	RA2	RB2
28	=-k_1*A*h	=(k_1*A-k_2*B)*h	=(k_2*B-k_3*C_)*h	=-k_1*(A+F28/2)*h	=(k_1*(A+F28/2)-k_2*(B+G28/2))*h
29	=-k_1*A*h	=(k_1*A-k_2*B)*h	=(k_2*B-k_3*C_)*h	=-k_1*(A+F29/2)*h	=(k_1*(A+F29/2)-k_2*(B+G29/2))*h

Tableau VI - Calcul de l'avancement à l'équilibre.

	A	B		R	S
24	pas_1	ξ		Q - K	signe2
25	0,099999	1E-12		-1	
26		0,099999		-0,97467686	0,97467686
27		0,199998		-0,94169797	0,91785122
28		0,299997		-0,8976742	0,84533798
29		0,399996		-0,83694469	0,75130365
30		0,499995		-0,74930336	0,62712547
31		0,599994		-0,6143149	0,46030822
32		0,699993		-0,38426245	0,23605815
33		0,799992		0,08406006	-0,03230112
34		0,899991		1,50676271	0,12665856
35		0,99999		28650,2877	43169,1851
36	pas_2				
37	0,0099999	0,699993		-0,38426245	
38		0,7099929		-0,35222664	0,13534747
39		0,7199928		-0,31784344	0,11195293
40		0,7299927		-0,28085155	0,08926682
41		0,7399926		-0,24094945	0,06767103
42		0,7499925		-0,1977874	0,04765677
43		0,7599924		-0,15095736	0,02985746
44		0,7699923		-0,09998031	0,01509276
45		*0,7799922*		-0,04429015	0,00442814
46		*0,7899921*		0,01678706	*-0,0007435*
47		0,799992		0,08406006	0,00141112

indicateur d'initialisation des variables

Il faut ôter les protections pour écrire dans les feuilles de calcul

Initialisation du tirage au sort de nombres aléatoires afin d'éviter la reproduction des tirages .

Remise à zéro des indicateurs de réponse

Génération pseudo-aléatoire des données : par exemple ici, la variable temp sera comprise entre 15 et 25.

```
Sub nouvel_exo()
r = 0
Sheets(« calculs »).Unprotect
Sheets(« problème »).Unprotect

Randomize

Sheets(« calculs »).Range(« indice_rep_Q ») = 0
Sheets(« calculs »).Range(« indice_rep_scp ») = 0
Sheets(« calculs »).Range(«indice_rep_reac_min») = 0
Sheets(« problème »).Range(« rep_etudiant ») = «?»

Sheets(« calculs »).Range(« Temp ») = (10 * Rnd) + 15
Sheets(« calculs »).Range(« C_cal ») = (50 * Rnd) + 100
Sheets(« calculs »).Range(« V_2 ») = (100 * Rnd) + 100
Sheets(« calculs »).Range(« C5 ») = (2 * Rnd) + 1

End Sub
```

Figure 9 *- A droite les instruction en visual basic pour la génération aléatoire de données, à gauche quelques commentaires.*

de ξ - ε où ε est un nombre très petit (cela afin que Q soit toujours défini).

La colonne R contient les résultats des calculs de Q - K. On recherche la valeur de ξ telle que Q - K = 0. Cette valeur se situe entre 0,6999 et 0,7999.

Pour repérer cette valeur, on effectue le produit de 2 valeurs successives de la colonne R : ce produit est négatif quand le signe de Q - K a changé, positif partout ailleurs. On repère alors la valeur de ξ correspondant à la ligne supérieure (B33) et on la recopie dans la première ligne d'un second tableau de 10 valeurs (de B37 à B47) ; la solution se trouve obligatoirement dans l'intervalle considéré et on répète la recherche précédente : on trouve alors que cette solution est comprise entre 0,7799 et 0,7899. On répète l'opération plusieurs fois jusqu'à encadrer la solution à 0,0001 près.

Les quantités de matière et les pressions partielles sont finalement déduites de cette valeur de ξ et affichées. Lorsqu'il n'y a pas de solution, on a toujours ξ = ξ _max et Q différent de K ; on effectue alors un test avec une fonction booléenne et on affiche un message adapté.

Fonctions utilisées dans les exercices d'auto-apprentissage

Génération aléatoire de données dans un énoncé

Elle s'effectue dans une macro couplée au bouton « nouvel exercice ».

Elle consiste à remplir un certain nombre de cellules avec des valeurs numériques ou des textes dépendant d'une situation tirée au sort.

Un exemple de macro en visual basic est donné sur la *figure 9*.

Consultation d'une base de données

Après avoir reporté les données dans un tableau, il s'agit de faire apparaître une partie de ce tableau à l'écran.

Imaginons que nous avons créé un tableau de 6 composés nommés de A à F et attribué 6 valeurs distinctes à chacun. Il faut créer une colonne « numéro » attribuant un numéro

d'ordre à chaque composé. On donne enfin les noms « numéro », « nom » et « valeur » aux trois colonnes ainsi que les noms « choix » et « valeur_choix » à deux cellules vides de la feuille (*figure 10*).

On choisit alors l'icône zone combinée déroulante dans la barre d'outil dialogue et on dessine cette zone sur l'écran. On utilise le bouton droit de la souris pour accéder au menu « ***format d'objet*** » de la zone combinée déroulante puis on choisit « ***contrôle*** » et on répond « nom » à plage d'entrée et « choix » à cellule liée. Cela signifie que la zone combinée déroulante fera défiler le contenu de la zone « nom » et que lorsqu'un nom y sera sélectionné, le numéro d'ordre de ce dernier sera la valeur de la variable « choix ».

Il reste encore à lire la valeur correspondant au choix : cela s'effectue à l'aide de la fonction « recherche » : la cellule « valeur_choix » est programmée ainsi :

=RECHERCHE(choix ; numéro; valeur), ce qui signifie que le programme va rechercher la valeur choix dans la liste numéro et lire le nombre correspondant dans la colonne « valeur ». Il suffit pour terminer d'afficher cette valeur dans la boîte de texte située sous la zone combinée déroulante.

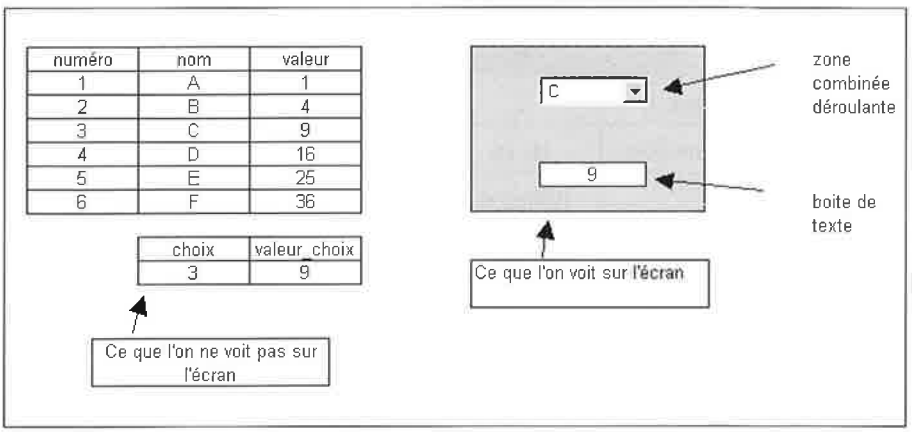


Figure 10 *- Consultation d'une mini-base de données.*

Plus de 146 familles de brevets,
plus de 800 publications et communications scientifiques

GALDERMA
R & D
SOPHIA ANTIPOLIS

au service de votre peau.

www.galderma.com