

# Pourquoi une transformation chimique s'arrête-t-elle ?

## Les explications d'élèves de terminale S

---

*KERMEN Isabelle, Laboratoire de Didactique des Sciences Physiques, Université Paris 7, Paris*

### Introduction

Dans le cadre d'une recherche visant à étudier les raisonnements et les difficultés des élèves de terminale S à propos de l'évolution des systèmes chimiques, il a paru intéressant de caractériser les raisonnements mis en œuvre par les élèves pour expliquer l'arrêt d'une transformation chimique. En effet le programme de chimie de terminale S introduit des transformations chimiques non totales alors que jusque là les élèves n'ont été confrontés qu'à des transformations totales, pour lesquelles l'arrêt est dû à l'épuisement d'un des réactifs, le réactif limitant. Dans le cas d'une transformation non totale, toutes les espèces chimiques sont encore présentes, il n'y a plus de raison simple, issue du registre empirique, il faut rechercher des explications à l'arrêt de la transformation dans l'interprétation que nous faisons de la transformation, dans le registre des modèles.

### Cadre théorique

Dans ce qui suit nous proposons une analyse du contenu enseigné dans les classes de lycée sous un angle épistémologique, c'est-à-dire que nous cherchons à préciser la structure du savoir à enseigner. L'étude de l'évolution des systèmes chimiques est amorcée en classe de seconde avec les notions d'état initial et d'état final, puis développée en classe de terminale d'une part sous l'aspect cinétique avec la prise en compte effective du facteur temps, et d'autre part sous l'aspect thermodynamique avec la prédiction du sens d'évolution. Dès la seconde le programme préconise une distinction claire entre *la transformation subie par le système et la réaction chimique qui modélise cette transformation* (BO, 1999, p.15), il s'agit donc d'une différenciation nette entre le registre empirique et le registre du modèle, entre une *description phénoménologique* et une *description modélisante* selon les termes des auteurs de programmes actuels (Davous et al., 2003, p.35) qui reprennent un objectif des auteurs de programmes antérieurs (Goffard, 1994). En accord avec Tiberghien, Psillos et Koumaras (1995), il est possible de considérer trois registres étroitement liés, le registre théorique, le registre du modèle et le registre empirique, le modèle agissant comme un médiateur entre le champ théorique qu'il interprète et un champ empirique qu'il formalise (Sinaceur, 1999).

Nous considérons que le registre empirique peut être divisé en deux niveaux de description : dans le premier il est question d'objets chimiques ou techniques (un liquide, un pHmètre), d'évènements (un mélange de deux liquides change de couleur, le pH d'un liquide varie) ; dans l'autre on parle d'espèces chimiques, elles sont caractérisées par leur nom, leur formule chimique, leur état physique, leur quantité de matière et elles subissent une transformation chimique. Ce second niveau est une description du monde où l'on désigne les objets chimiques sous le terme espèces chimiques et les évènements sous celui de transformations

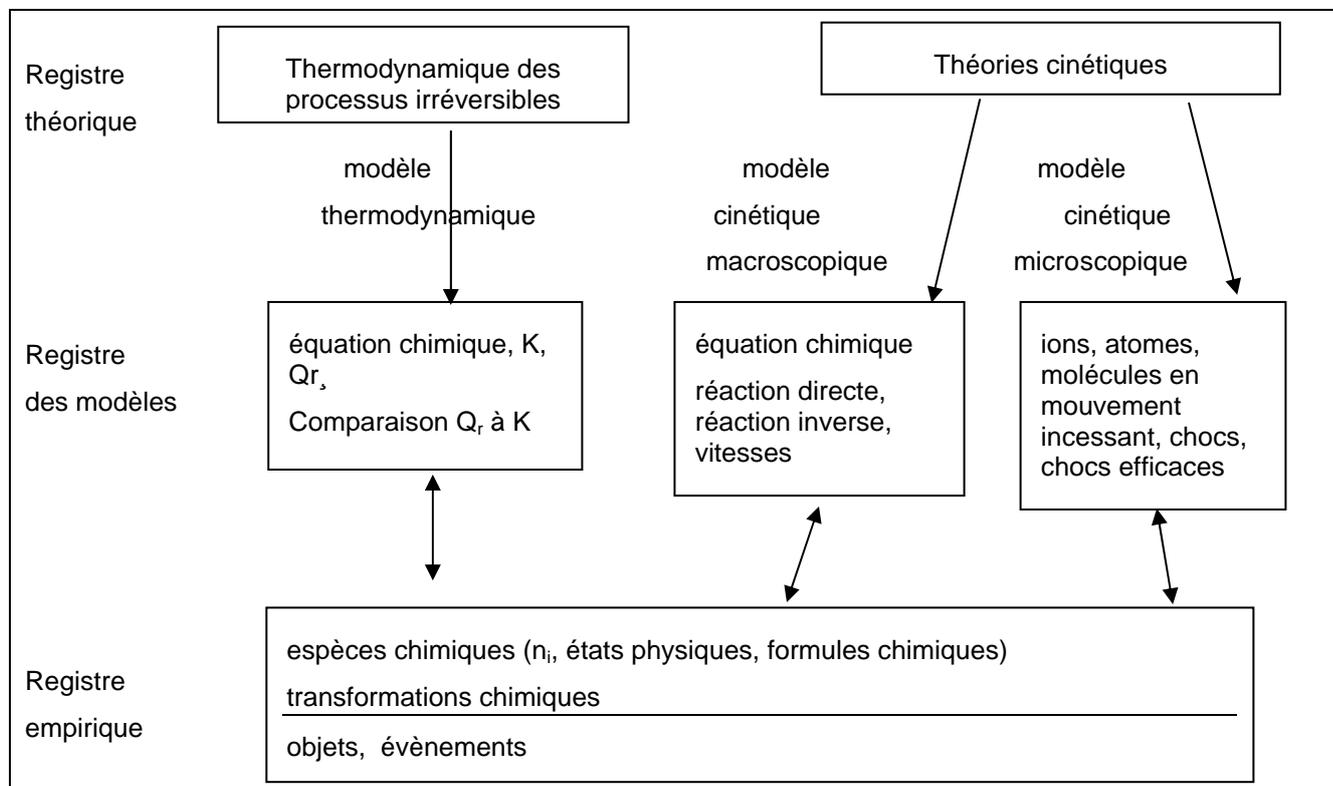
chimiques, ce qui constitue une étape dans la représentation du monde. Cependant nous faisons le choix d'accorder un statut empirique à cette représentation parce qu'elle résulte de processus antérieurs de conceptualisation ou d'abstraction que les utilisateurs n'ont plus consciemment à l'esprit de sorte qu'ils les utilisent comme si c'était la réalité (Martinand, 2002). De plus le registre empirique est commun aux trois modèles thermodynamique, cinétique macroscopique et cinétique microscopique ce qui assure une distanciation entre les deux registres (Larcher, 1994). Selon le regard que l'on porte sur le registre empirique, donc la question que l'on se pose, l'interprétation que l'on recherche, on utilise un modèle différent : thermodynamique pour prévoir ou justifier une évolution ou une absence d'évolution, cinétique pour résoudre cette apparente contradiction que constituent la présence de toutes les espèces chimiques et une absence d'évolution (dans l'état final d'un système ayant subi une transformation non totale).

Avant de voir en quoi l'utilisation de modèles différents permet de fournir des explications différentes, il convient de préciser brièvement les éléments constitutifs des modèles mis en jeu. Le modèle thermodynamique est issu de la thermodynamique des processus irréversibles et comporte principalement deux éléments, l'équation chimique qui symbolise un ensemble de deux réactions inverses l'une de l'autre et le critère d'évolution, consistant à comparer le quotient de réaction du système dans l'état considéré (qui en terminale est une fonction des concentrations des solutés) à la constante d'équilibre (réel positif à température donnée). Le modèle cinétique macroscopique provient de la théorie cinétique chimique et comprend l'équation chimique qui regroupe la réaction directe et la réaction inverse, la vitesse de chacune de ces deux réactions. La comparaison de ces vitesses permet de justifier a posteriori un sens d'évolution ou une absence d'évolution. Le modèle cinétique microscopique est issu de la théorie des collisions et l'on considère qu'à l'occasion de chocs particuliers dits efficaces, les particules changent de nature (des liaisons sont rompues, d'autres se forment, des électrons sont transférés), ce qui conduit à dire qu'une réaction chimique s'est produite à l'échelle macroscopique. Cette interprétation souligne la dualité macroscopique microscopique de l'équation de réaction (Barlet et Plouin, 1994) qui est un bilan macroscopique, une relation molaire au sens de la nomenclature légale rappellent Viovy et Caretto (1994), traduisant des changements de structure des particules sans pour autant en donner le mécanisme. Le schéma suivant regroupe les principaux éléments appartenant aux différents registres.

Après cette brève présentation de la composition des différents registres, il s'agit maintenant de voir comment les différents modèles permettent de fournir une réponse à la question posée aux élèves dans le cadre d'un questionnaire écrit, pourquoi une transformation non totale cesse-t-elle. Les raisons fournies à l'arrêt d'une transformation sont de deux natures. L'une est du ressort de la thermodynamique qui prévoit le sens d'évolution d'un système chimique et l'arrêt de cette évolution lorsque la grandeur quotient de réaction est égale à la constante d'équilibre. Cette raison ne permet pas de comprendre pourquoi les espèces chimiques, alors qu'elles sont toutes présentes, ne réagissent apparemment plus puisque le système n'évolue plus, elle va à l'encontre de l'intuition. Au contraire dans le point de vue cinétique, on explique cela en disant que la composition globale du système chimique ne change pas parce que les deux réactions opposées continuent à se produire simultanément à vitesses égales, ce qui n'est pas en contradiction avec une vision des espèces chimiques susceptibles de réagir dès qu'elles sont en présence ; une autre version du modèle cinétique consiste à envisager le niveau microscopique et à dire que l'arrêt de la transformation correspond à des nombres de chocs efficaces entre particules dans le sens direct et dans le sens inverse tels que la population globale des particules de chaque sorte reste constante au cours du temps.

La question posée aux élèves nous paraît donc tout à fait propre à illustrer la nécessité de recourir à différentes explications donc à différents modèles pour donner toute sa signification à une même situation expérimentale.

Présentation des trois registres et des différents modèles



## Questions de recherche

Dans ce contexte les questions de recherche sont alors :

Quelle(s) raison(s) les élèves fournissent-ils à l'arrêt d'une transformation chimique non totale ?

Privilégient-ils une raison plutôt qu'une autre, c'est-à-dire utilisent-ils plutôt un modèle thermodynamique ou un modèle cinétique ?

## Recueil de données

Des questionnaires écrits ont été soumis à des élèves de terminale S de plusieurs lycées de différentes villes dans différentes académies en 2003 et 2004, après enseignement. Dans chaque questionnaire la structure était la même : on présentait d'abord l'équation de réaction avec la constante d'équilibre associée, puis on décrivait le mélange homogène effectué et on indiquait la composition du système en quantités de matière dans l'état initial et dans l'état final, comme résultant de mesures de pH donc de considérations empiriques. Toutes les espèces chimiques prenant part à la transformation acido-basique étaient présentes dans ces

deux états. En 2003, la question était formulée de la façon suivante : « *Comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ?* », en 2004 la formulation était : « *comment expliquez-vous que les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps ?* ».

## Analyse des données

En accord avec l'analyse de contenu qui a été présentée et les questions de recherche qui ont été posées, les réponses ont été classées selon le type d'arguments utilisés pour expliquer l'arrêt de la transformation. Les réponses peuvent a priori fournir une explication d'origine thermodynamique en se référant à la valeur du quotient de réaction dans l'état final, une explication cinétique macroscopique en considérant l'égalité des vitesses des réactions inverses, une explication cinétique microscopique en faisant référence aux chocs efficaces entre particules qui doivent être en nombres tels dans un sens et dans l'autre que globalement la population de particules de chaque espèce est constante ou toute autre explication. Cependant avant d'éventuellement faire appel aux vitesses de réaction pour expliquer l'arrêt de la transformation, il convient de s'assurer que le système est effectivement en état d'équilibre chimique en calculant le quotient de réaction dans l'état final pour prouver ce que l'on avance. Les réponses ont donc été regroupées dans deux grandes catégories utilisation ou non utilisation du critère d'évolution, puis dans chacune de ces catégories, d'autres regroupements ont été faits pour prendre en compte les arguments cinétiques tels que le recours à deux réactions inverses et le recours aux chocs efficaces entre particules et d'autres arguments tels que la présence d'un réactif limitant ou l'absence de toute réaction.

## Résultats et discussion

### *Réponses faisant appel au critère d'évolution*

L'argument majeur attendu était que l'évolution cesse parce que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre ( $Q_r = K$ ). Cette réponse est minoritaire et apparaît en proportion comparable en 2003 et 2004. (voir tableau 1)

Tableau 1

catégorie	Année 2003		Année 2004	
critère $Q_r = K$	18	18%	17	16%
Pas critère	75	74%	86	80%
Absence de réponse	9		4	
total	N=102		N=107	

Parmi les élèves qui répondent de cette façon, on peut remarquer que certains en restent à ce stade et ne disent pas que de ce fait le système est à l'équilibre chimique.

*E 40 : les concentrations gardent une valeur constante lorsque le quotient de réaction = K.*

En outre peu d'élèves évoquent deux réactions qui continuent à se produire (3 sur 102 en 2003 et 6 sur 107 en 2004), et parmi eux certains ne font pas mention de la vitesse.

D28 :  $Q_{r_f} = ([B^-]_f \times [AH]_f) / ([BH]_f \times [A^-]_f) = 0,0646 \times 0,115 \text{V}^2 / (0,0364 \times 0,0204 \text{V}^2) = 10,00$   
On a  $Q_{r_f} = K$  donc la réaction a atteint le niveau d'équilibre, dit dynamique, car les réactions se font toujours dans les deux sens, mais elles se compensent.

Enfin aucun élève ne fait mention de chocs entre particules.

Par ailleurs les termes utilisés par les élèves révèlent des difficultés d'expression qui font craindre des confusions de registre.

B34 : *La transformation cesse car elle atteint son équilibre c'est à dire qu'elle se fait dans les deux sens mais elle ne varie plus. A l'état final :  $Q_{r_f} = (0,87 \times 1,1) / (0,33 \times 0,58) = 5$   
 $Q_{r_f} = K$ .*

Cette réponse est typique de telles difficultés, successivement l'élève écrit que la transformation cesse puis qu'elle se fait dans les deux sens puis qu'elle ne varie plus, ce qui est contradictoire. On peut penser que cet élève a conscience que quelque chose est terminé, mais que cependant il se passe encore autre chose, et comme il emploie le même terme « transformation » dans les deux cas il est difficile de dire s'il situe ces deux « choses » dans des registres différents. Dans la réponse précédente (D28) on peut considérer que c'est le mot « réaction » qui est employé dans deux sens différents et là aussi il est difficile de déterminer si l'élève distingue deux registres.

### **Réponses ne faisant pas appel au critère d'évolution**

Une large majorité d'élèves ne mentionne pas l'égalité entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre ; cette majorité (74% et 80%, voir tableau 1) est du même ordre de grandeur en 2003 et 2004 par contre la répartition entre les sous-catégories est différente (voir tableau 2).

En 2003 la réponse la plus fréquente (30%) consiste à dire que la transformation s'arrête parce qu'elle est totale, parce qu'il manque une espèce (le réactif limitant) pour qu'elle se poursuive, comme si ces élèves en restaient aux explications fournies dans les classes antérieures et ce en dépit de la donnée de l'état final dans lequel toutes les espèces sont présentes. On peut se demander si ces élèves ont effectivement vu que la composition du système dans l'état final était donnée avant de répondre à cette question.

Réponses d'élèves

B 45 : *La transformation cesse au bout d'un certain temps car il n'y a plus assez de mol d'un des réactifs pour réagir avec l'autre.*

A18 : *La transformation cesse car la quantité de l'espèce en défaut est fini, il n'y a plus de réaction avec le réactif limitant.*

En 2004, les élèves qui répondent de cette manière sont moins nombreux (11%). Faut-il y voir un effet de la formulation différente de la question posée qui ne mentionnant pas le mot « transformation » ni le mot « cesse » incitait moins à se rappeler que quelque chose n'a plus lieu ? Ou s'agit-il d'une meilleure compréhension de la situation chez les élèves interrogés en 2004 que chez ceux interrogés en 2003 ?

Une autre raison erronée fournie par les élèves consiste à dire que l'arrêt de la transformation est due au fait « qu'il n'y a plus de réaction ». Cet argument a été fourni comme seule explication à l'arrêt de la transformation de façon extrêmement minoritaire, 3% en 2003 et 7% en 2004. On a pu voir dans la réponse précédente (A18) que cet argument était parfois cité par les élèves raisonnant avec le « réactif limitant » ce qui incite à considérer que ces deux types de réponses erronées sont typiques d'élèves qui n'ont pas augmenté leurs connaissances à propos des transformations chimiques. Globalement 33% des élèves en 2003 et 18% en 2004 ont fourni des explications de ce type.

En 2004 la réponse la plus répandue (29%) mentionne que le système (ce n'est pas toujours ce mot qui est employé mais cela peut être « la réaction », « la transformation », « on ») est en équilibre sans aucune preuve, ni aucun autre argument comme si l'affirmation fonctionnait comme une évidence. Ce type de réponse est apparu à 20% en 2003.

Réponses d'élèves :

*E53 : après un certain moment on arrive à un équilibre entre les réactifs et les produits. La réaction est à l'équilibre.*

*E45 : les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps car il n'y a plus de réaction entre les réactifs. Le système a atteint son état d'équilibre, donc il n'évolue plus. D'où le fait que les concentrations ne varient plus.*

Cette absence d'argument supplémentaire ne permet pas de dire avec certitude dans quel registre ces élèves se situent. Cependant, comme la dernière réponse le montre certains élèves considèrent qu'à l'équilibre il n'y a plus de réaction, ce qui conduit à dire que ces élèves ont une conception statique de l'état d'équilibre.

Toujours parmi les élèves qui ne mentionnent pas l'égalité entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre, certains évoquent l'idée de deux réactions inverses en précisant parfois que leurs vitesses sont égales sans citer le mot équilibre alors que d'autres le font dont certains citent l'expression « équilibre dynamique ». 14% des élèves en 2003 et 22% en 2004 ont utilisé l'argument des deux réactions.

Réponses d'élèves :

*D30 : Au bout d'un certain temps, l'état d'équilibre est atteint, les concentrations ne varient plus, cependant des réactions se font encore mais elles se compensent. On parle d'équilibre dynamique.*

*B 22 : On ne peut pas dire que la transformation cesse, elle arrive à un état d'équilibre. Les réactions directes et indirectes se font à la même vitesse et les réactifs disparaissent aussi vite qu'ils se créent donnant l'impression d'un système figé.*

*A21 : La transformation cesse, car chaque réaction qui a lieu dans le sens inverse est compensée par une dans le sens direct.*

Bien que les formulations employées ne soient pas toujours rigoureuses (il est préférable de parler de réactions opposées ou inverses ayant des vitesses égales que de réactions « qui se compensent »), elles montrent cependant que ces élèves cherchent à donner du sens à leur réponse, ils dépassent la description empirique de la situation (l'immobilité, l'absence d'évolution) et fournissent une explication qui relève du registre des modèles et privilégie l'argument cinétique par rapport à l'argument thermodynamique.

Pour terminer ce tour d'horizon des réponses fournies par les élèves, signalons qu'aucune réponse ne mentionne des chocs entre particules bien qu'un très petit nombre (3 en 2003, 1 en 2004) cite l'échelle microscopique sans cependant en utiliser cette caractéristique, les chocs entre particules, et au contraire en plaçant à cette échelle des éléments qui n'y appartiennent pas.

*A37 : La transformation cesse à l'échelle macroscopique car, au bout d'un certain temps, le mélange se stabilise c'est-à-dire que les quantités des réactifs ainsi que des produits reste constante. Cependant, à l'échelle microscopique, la réaction continue, mais avec la même vitesse dans le sens direct que dans le sens inverse et par conséquent les quantités de matière des espèces chimiques se stabilisent.*

Les termes employés par cet élève pour décrire l'échelle microscopique ne diffèrent en rien de ceux employés habituellement pour décrire le niveau macroscopique. Ce que l'élève qualifie d'échelle microscopique est en fait le modèle cinétique macroscopique.

Tableau 2 : catégories et sous catégories de réponses

catégorie	Sous-catégorie	Année 2003			Année 2004		
critère	Q <sub>r</sub> =K	<b>18<sup>(*)</sup></b>	<b>18%</b>		<b>17<sup>(*)</sup></b>	<b>16%</b>	
dont	Equil dyn	3	3%		6	6%	
	Equil	10	10%		7	7%	
	2 réac	1	1%		0		
	micro	0			0		
Pas critère		<b>75<sup>(**)</sup></b>	<b>74%</b>		<b>86<sup>(**)</sup></b>	<b>80%</b>	
dont	Equil dyn	9	9%	14%	16	15%	22%
	2 réac	5	5%		7	7%	
	Equil	20	20%		31	29%	
	TT	31	30%	33%	12	11%	18%
	Plus réac	3	3%		8	7%	
	micro	0			0		
	Autre	7			12		
NR		9			4		
total		N=102			N=107		

(\*) la somme des nombres de réponses des 4 lignes suivantes n'est pas égale à ce nombre, car certaines réponses emploient uniquement l'argument Q<sub>r</sub> = K.

(\*\*) la somme des nombres de réponses des 7 lignes suivantes est égale à ce nombre.

## En conclusion

L'argument thermodynamique, l'égalité du quotient de réaction et de la constante d'équilibre, est avancé de façon minoritaire (18% et 16%) alors que c'était la première explication attendue à l'arrêt de la transformation, l'un des points marquants de ce programme étant l'introduction du critère d'évolution des systèmes chimiques pour prévoir et expliquer que *tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre* (B.O., 2001, p.99). Au contraire une proportion importante d'élèves se contente d'affirmer l'équilibre du système, sans chercher à fournir aucune autre explication (20% et 29%). Ces réponses font craindre des conceptions statiques en accord avec le sens commun du mot équilibre, l'immobilité. Il semble que ces élèves ne ressentent pas la nécessité d'une explication pour lever l'apparente contradiction entre la présence de toutes les espèces dans l'état final et l'absence d'évolution. Ressentent-ils d'ailleurs cela comme une contradiction ?

Toutes réponses confondues, ce sont seulement 18% des élèves en 2003 et 28% en 2004 pour lesquels il se passe encore quelque chose malgré l'absence d'évolution macroscopique, en faisant appel (parfois maladroitement) au modèle cinétique. Parmi les élèves interrogés, la vision dynamique est plus répandue en 2004 qu'en 2003, bien qu'elle reste encore minoritaire.

Près d'un tiers des élèves interrogés en 2003 expliquait l'arrêt d'une transformation non totale par l'existence d'un réactif limitant. Cette proportion a diminué en 2004, il serait intéressant de déterminer si une nouvelle enquête avec la même formulation qu'en 2003 révèle la même tendance.

D'autre part les explications fournies par un grand nombre d'élèves montrent beaucoup de confusion dans les termes utilisés, signe que la nécessaire clarification entre ce qui relève des phénomènes et ce qui relève des modèles, de l'imaginé n'est pas opératoire.

Finalement les explications attendues relevant des trois modèles présentés sont minoritaires pour les modèles thermodynamique et cinétique macroscopique et inexistantes pour le modèle microscopique, ce qui incite à dire que les élèves ne se sont pas suffisamment appropriés ces outils que constituent les modèles pour répondre à la question qui leur était posée.

## Bibliographie

B.O., 12 août 1999, n°6, hors série.

B.O., 30 août 2001, n°4, hors série.

BARLET Roger, PLOUIN Dominique, 1994, L'équation-bilan en chimie, un concept intégrateur source de difficultés persistantes, *ASTER*, n°18, pp.27-56.

CARETTO Josette, VIOVY Roger, 1994, Relevé de quelques obstacles épistémologiques dans l'apprentissage du concept de réaction chimique, *ASTER*, n°18, pp.11-26.

DAVOUS Dominique, DUMONT Manuel, FEORE Marie-Claude, FORT Laure, GLEIZE Robert, MAUHOURET Marie-Blanche, ZOBIRI Thérèse, JULLIEN Ludovic, 2003, « Les nouveaux programmes de chimie au lycée », *l'Actualité chimique*, février 2003, pp.31-44.

GOFFARD Monique, 1994, « Des programmes de chimie à leur mise en œuvre », *Didaskalia*, n°3, pp.129-137.

LARCHER Claudine, 1994, « Etude comparative de démarches de modélisation. Quelles sont les caractéristiques des démarches de modélisation ? » in : Equipe INRP/LIREST, *Nouveaux regards sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences*, Paris, INRP, pp.9-24.

MARTINAND Jean-Louis, 2002, « Apprendre à modéliser », in : Rodolphe Toussaint (Ed), *Changement conceptuel et apprentissage des sciences : recherches et pratiques*, Outremont (Québec), Logiques, pp.47-68.

SINACEUR Hourya, 1999, « Modèle », in : Dominique LECOURT (dir.), *Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences*, Paris, PUF, pp.649-651.

TIBERGHIEU Andrée, PSILLOS Dimitris, KOUMARAS Panagiotis, 1995, « Physics instruction from epistemological and didactical bases », *Instructional Science*, n°22, pp.423-444.