



**Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes
chimiques Observation de la mise en place d'un nouveau
programme de chimie en terminale S : réactions des
enseignants et des élèves face à l'introduction de l'évolution
des systèmes chimiques.**

Isabelle Kermen

► To cite this version:

Isabelle Kermen. Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes chimiques Observation de la mise en place d'un nouveau programme de chimie en terminale S : réactions des enseignants et des élèves face à l'introduction de l'évolution des systèmes chimiques.. Education. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2007. Français. ⟨NNT : >. ⟨tel-00202015⟩

HAL Id: tel-00202015

<https://theses.hal.science/tel-00202015v1>

Submitted on 3 Jan 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Université PARIS DIDEROT- Paris 7
UFR de Physique
Laboratoire de Didactique des Sciences Physiques

DOCTORAT de didactique des disciplines
Option didactique des sciences physiques

Isabelle AUTAIN KERMEN

Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes chimiques

Observation de la mise en place d'un nouveau programme de chimie en terminale S : réactions des enseignants et des élèves face à l'introduction de l'évolution des systèmes chimiques.

Thèse dirigée par Martine MÉHEUT

Soutenue le 6 juin 2007

Jury

M. Alain DUMON, Président
M. Cyrille COSTENTIN
M. Ludovic JULLIEN
Mme Martine MÉHEUT
Mme Eleni STAVRIDOU
Mme Andrée TIBERGHIE
M. Sébastien TILLOY

Remerciements

J'adresse de nombreux remerciements à Martine Méheut qui a dirigé ce travail et m'a permis de le mener à son terme.

Je remercie profondément Monsieur Alain Dumon et Madame Eleni Stavridou d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et d'avoir autorisé la soutenance.

Je remercie très vivement Monsieur Ludovic Jullien. Ce mémoire porte sur les effets du programme de chimie en terminale S qu'il a initié en tant que membre du Conseil National des Programmes. Sa participation à mon jury de thèse montre l'intérêt qu'il accorde à ce travail.

Madame Andrée Tiberghien m'a fait l'honneur de siéger au jury de thèse et je l'en remercie sincèrement.

Je remercie Monsieur Cyrille Costentin et Monsieur Sébastien Tilloy, peu familiers des recherches en didactique de la chimie, de participer au jury faisant ainsi preuve d'une curiosité intellectuelle qui les honore.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration des professeurs de lycée qui m'ont accordé un entretien, de ceux qui ont accepté de prendre sur leur temps d'enseignement pour faire passer mes questionnaires à leurs élèves, des élèves qui se sont prêtés à ces interrogations supplémentaires. Qu'ils soient tous remerciés.

Je remercie le président de l'Université d'Artois pour m'avoir accordé une décharge de service durant deux années, ce qui a partiellement allégé ma charge de travail.

Je remercie les membres du LDSP pour leur amical soutien et plus particulièrement Chantal Duprez notamment pour ses relectures attentives.

Je n'oublie pas mes collègues Nathalie, Émilie et Pascale qui m'ont apporté une aide matérielle précieuse et leur soutien moral, et les assure de mon amicale gratitude.

Michel, Florence, Pierre et Stéphane ont supporté mes silences, mes sautes d'humeur sans rien dire durant toutes ces années, j'espère pouvoir dorénavant leur montrer tout mon attachement sans aucune restriction.

Table des matières

Remerciements	2
Table des matières	3
Introduction	10
Chapitre 1 : Cadre Théorique	12
I- CONCEVOIR DES SITUATIONS D'ENSEIGNEMENT APPRENTISSAGE	12
II- SUR LES PRATIQUES ET LA FORMATION DES ENSEIGNANTS	13
Chapitre 2 : Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes chimiques ; analyse du programme de terminale S	16
I- CADRE D'ANALYSE	16
<i>I-1) Analyse sous l'angle du contrat didactique</i>	16
<i>I-2) Cadre d'analyse épistémologique</i>	17
I-2.1) Introduction	17
I-2.2) Registre théorique	18
I-2.3) Registre empirique	19
I-2.3.1) Présentation	19
I-2.3.2) Structure du registre empirique	19
I-2.4) Registre des modèles	20
II- ANALYSE DU PROGRAMME DE TERMINALE S	21
<i>II-1) Analyse sous l'angle du contrat didactique</i>	22
II-1.1) Les lignes directrices de l'analyse	22
II-1.2) Structure générale du programme	22
II-1.3) Liens entre contenus et compétences	24
<i>II-2) Analyse épistémologique</i>	29
II-2.1) Registre empirique	29
II-2.2) Registre des modèles	29
II-2.2-1) L'équation chimique	30
II-2.2-2) Structure et fonctions du modèle thermodynamique	31
II-2.2.2.1) Structure du modèle thermodynamique	31
II-2.2.2.2) Fonctionnement du modèle thermodynamique	31

II-2.2.2.3) Limites du modèle thermodynamique -----	33
II-2.2.3) Structure et fonctions du modèle cinétique macroscopique -----	33
II-2.2.4) Description et fonctions du modèle cinétique microscopique-----	34
II-2.2.4) Comparaison des trois modèles -----	36
<i>II-3 Discussion autour des trois thèmes -----</i>	<i>37</i>
II-3.1) Dans le programme -----	37
II-3.1.1) Les transformations non totales -----	37
II-3.1.1.1) Rappels du programme de seconde-----	37
II-3.1.1.2) Modification du modèle -----	38
II-3.1.1.3) Á propos de réaction inverse -----	38
II-3.1.1.4) Pour conclure provisoirement -----	39
II-3.1.2) L'état d'équilibre chimique d'un système -----	39
II-3.1.2.1) L'équilibre chimique dans l'ancien programme-----	40
II-3.1.2.2) Approche cinétique de l'état d'équilibre chimique d'un système -----	40
II-3.1.2.3) Á propos de modélisation -----	42
II-3.1.2.4) Approche thermodynamique de l'état d'équilibre chimique d'un système -----	42
II-3.1.2.5) Pour conclure provisoirement -----	43
II-3.1.3) Le critère d'évolution -----	43
II-3.1.4) Pour résumer-----	44
II-3.2) Examen du document d'accompagnement -----	44
II-3.2.1) Les réactions inverses -----	45
II-3.2.2) Modification du modèle de la transformation chimique-----	46
II-3.2.3) Modèle macroscopique de l'état d'équilibre chimique-----	47
II-3.2.4) Utilisation du critère d'évolution avec les systèmes hétérogènes -----	47
II-3.2.5) Récapitulatif -----	48
II-3.3) Pour conclure -----	50

Chapitre 3 : Raisonnements et difficultés d'apprentissage des élèves à propos de l'évolution des systèmes chimiques----- 51

I- RAISONNEMENTS ET DIFFICULTES DES ELEVES CONNUS PAR DES RECHERCHES ANTERIEURES-----	51
<i>I-1) Changements conceptuels nécessaires à la compréhension des transformations non totales -----</i>	<i>51</i>
<i>I-2) Idées alternatives -----</i>	<i>52</i>
I-2.1) Á propos de l'évolution des systèmes chimiques -----	52

I-2.1.1) Approche thermodynamique -----	52
I-2.1.1.1) Perturbations de systèmes en état d'équilibre chimique-----	52
I-2.1.1.2) Évolution à partir d'un état initial quelconque-----	53
I-2.1.2) Approche cinétique -----	53
I-2.2) Représentations d'un état d'équilibre	54
I-2.2.1) Conceptions statiques d'un état d'équilibre chimique -----	54
I-2.2.2) Idées des élèves relatives à la composition d'un état d'équilibre-----	55
I-2.2.3) Difficultés des élèves à propos du caractère dynamique d'un état d'équilibre chimique -----	55
II- QUESTIONS DE RECHERCHE-----	56
III- METHODOLOGIE -----	59
<i>III-1) Construction des questionnaires</i> -----	59
III-1.1) Première vague : 2003	59
III-1.1.1) Forme des énoncés-----	60
III-1.1.2) Contenu des énoncés -----	60
III-1.2) Deuxième vague : 2004	62
III-1.3) Troisième vague : 2005	64
<i>III-2) Passation des questionnaires</i> -----	65
<i>III-3) Méthode d'analyse des réponses</i> -----	67
IV- RESULTATS ET DISCUSSION -----	68
<i>IV-1) Mise en œuvre du modèle thermodynamique</i> -----	68
IV-1.1) Utilisation de l'équation chimique	68
IV-1.1.1) Dans le cas où deux acides sont présents dans l'état initial, la constante d'équilibre étant donnée -----	69
IV-1.1.2) Dans le cas où deux oxydants sont présents dans l'état initial, la constante d'équilibre n'étant pas donnée -----	72
IV-1.1.3) Comment les élèves perçoivent-ils le rôle de l'équation chimique ? -----	76
IV-1.2) Utilisation du critère d'évolution	76
IV-1.2.1) Expliquer une évolution-----	76
IV-1.2.2) Expliquer l'absence d'évolution d'un système-----	82
IV-1.2.3) Prévoir l'évolution d'un système-----	86
IV-1.2.3.1) Lorsque les deux sens sont décrits -----	86
IV-1.2.3.2) Pour un système homogène où toutes les espèces sont présentes en quantités égales-----	91
IV-1.2.3.3) Lorsqu'un soluté « produit » est absent-----	94
IV-1.2.3.3.1) Système homogène-----	94

IV-1.2.3.3.2) Système hétérogène-----	99
IV-1.2.3.4) Lorsqu'un solide « produit » est absent-----	103
IV-1.2.3.5) Pour un système hétérogène dans lequel toutes les espèces sont présentes -----	107
IV-1.2.3.6) Lorsque la constante d'équilibre n'est pas fournie -----	111
IV-1.2.3.6.1) Toutes les espèces étant présentes -----	111
IV-1.2.3.6.2) Un solide « produit » étant absent-----	115
IV-1.2.3.6.3) Les deux « réactifs » étant absents -----	118
IV-1.2.3.6.4) Discussion des résultats -----	121
IV-1.2.3.7) Récapitulatif -----	122
IV-1.3) Utilisation qualitative du critère d'évolution	125
<i>IV-2) Raisonnements alternatifs à l'utilisation du critère d'évolution -----</i>	<i>126</i>
IV-2.1) Raisonner avec l'équation chimique	127
IV-2.1.1) Catégorie équation -----	127
IV-2.1.2) Deux réactions se produisent -----	128
IV-2.1.3) Évolution sans former l'espèce manquante-----	129
IV-2.2) Raisonner à l'aide des quantités de matière	130
IV-2.3) Raisonner avec la valeur de K.	131
<i>IV-3) Relations entre registre empirique et modèle -----</i>	<i>131</i>
IV-3.1) Distinction entre transformation et réaction chimique	131
IV-3.1.1) Comment les élèves décrivent-ils une transformation ? -----	131
IV-3.1.2) Comment les élèves évoquent-ils le sens d'une transformation ? -----	134
IV-3.1.3) Pour conclure -----	136
IV-3.2) Cohérence entre prévision et données empiriques	136
IV-3.3) Expression du quotient de réaction	137
<i>IV-4) Appropriation des modèles -----</i>	<i>139</i>
IV-4.1) Explication de l'arrêt d'une évolution	139
IV-4.2) Utilisation des différents modèles	146
V- CONCLUSION -----	147

Chapitre 4 : Point de vue des enseignants sur les enjeux du programme et les difficultés des élèves. -----152

I- QUESTIONS DE RECHERCHE-----	152
II- METHODOLOGIE -----	154
II-1) Présentation du protocole d'entretien-----	154
II-2) Niveaux de directivité au cours de l'entretien-----	157

<i>II-3) Réalisation des entretiens</i> -----	159
<i>II-4) Méthode d'analyse des entretiens</i> -----	159
II-4.1) Catégories de réponses	159
II-4.2) Degré de spontanéité des réponses	159
III- RESULTATS ET DISCUSSION -----	160
<i>III-1) Comment les enseignants perçoivent-ils les enjeux du programme ?</i> ----	161
III-1.1) Transformation et réaction	161
III-1.1.1) Problématique-----	161
III-1.1.2) Résultats -----	162
III-1.1.2.1) Catégories de réponses-----	162
III-1.1.2.2) Degré de spontanéité des réponses -----	164
III-1.1.2.3) Tableaux de résultats-----	165
III-1.1.3) Éléments de réponses aux questions de recherche -----	168
III-1.2) Évolution et critère	169
III-1.2.1) Problématique-----	169
III-1.2.2) Résultats -----	170
III-1.2.2.1) Catégories de réponses-----	170
III-1.2.2.2) Degré de spontanéité des réponses -----	172
III-1.2.2.3) Tableaux de résultats-----	173
III-1.2.2.4) Analyse complémentaire-----	174
III-1.2.3) Éléments de réponses aux questions de recherche -----	176
III-1.3) Équilibre et modèles	178
III-1.3.1) Problématique-----	178
III-1.3.2) Résultats -----	179
III-1.3.2.1) Les catégories de réponses-----	179
III-1.3.2.2) Degré de spontanéité des réponses -----	183
III-1.3.2.3) Tableaux de résultats-----	184
III-1.3.3) Discussion -----	188
III-1.3.3.1) Éléments de réponses aux questions de recherche -----	188
III-1.3.3.2) À propos de vitesse de réaction-----	189
<i>III-2) Quelles difficultés des élèves les enseignants reconnaissent-ils ?</i> -----	191
III-2.1) Problématique	191
III-2.1.1) Difficulté et erreur -----	191
III-2.1.2) Difficultés et « erreurs » attendues-----	192
III-2.2) Degré de spontanéité des réponses	194
III-2.3) Difficultés et « erreurs » citées par les enseignants	195

III-2.4) Tableaux de résultats	197
III-2.5) Discussion	201
III-2.5.1) Éléments de réponses aux questions de recherche -----	201
III-2.5.2) Les enseignants trouvent-ils des raisons à certaines difficultés ou erreurs des élèves ? -----	203
III-2.5.2.1) Distinction entre transformation et réaction -----	203
III-2.5.2.2) Expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête -----	204
III-2.5.2.3) Modification du quotient MQR -----	205
III-2.5.2.4) Prévion d'un sens d'évolution irréalisable -----	205
<i>III-3) Apports spécifiques de la confrontation aux réponses d'élèves -----</i>	<i>207</i>
III-3.1) Reconnaissance de certaines difficultés ou « erreurs » d'élèves	207
III-3.2) Difficultés conceptuelles d'enseignants	209
IV- CONCLUSION-----	215
Conclusion générale et perspectives -----	219
CONCLUSIONS-----	219
PERSPECTIVES -----	223
Bibliographie -----	228
TEXTES OFFICIELS ET SEMI OFFICIELS -----	228
ARTICLES DE REVUES, COMMUNICATIONS ET LIVRES -----	228
Annexe 1 -----	237
ANNEXE AU CHAPITRE 2 : LE SAVOIR DE REFERENCE -----	237
<i>A1-1) Le savoir de référence : aspects thermodynamiques-----</i>	<i>237</i>
A1-1-1) Second principe et irréversibilité	237
A1-1-2) Second principe et affinité chimique	238
A1-1-3) Affinité et potentiels chimiques	239
A1-1-4) Production d'entropie	239
A1-1-5) Thermodynamique des processus irréversibles : quelques notions générales.	240
A1-1-6) Cas des évolutions isothermes et isobares de systèmes chimiques fermés	241
A1-1-7) Du registre théorique au registre des modèles	243
<i>A1-2) Le savoir de référence : aspects cinétiques-----</i>	<i>245</i>

A1-2-1) Vitesse de réaction	245
A1-2-2) Processus élémentaires	246
A1-2-3) Les théories de vitesse	247
A1-2-3-1) La théorie des collisions-----	247
A1-2-3-2) La théorie du complexe activé-----	248
A1-2-4) Évolution d'un système fermé vers son état d'équilibre	249
A1-2-5) Du registre théorique au registre des modèles	251
Annexe 2 -----	253
ANNEXE AU CHAPITRE 3 : QUESTIONNAIRES PASSES AUX ELEVES-----	253
ANNEE 2003 : QUESTIONNAIRE A -----	253
ANNEE 2003 : QUESTIONNAIRE B -----	255
ANNEE 2003 : QUESTIONNAIRE C -----	257
ANNEE 2004 : QUESTIONNAIRE D -----	258
ANNEE 2004 : QUESTIONNAIRE E -----	260
ANNEE 2004 : QUESTIONNAIRE F -----	262
ANNEE 2004 : QUESTIONNAIRE G -----	264
ANNEE 2005 : QUESTIONNAIRE H -----	266
ANNEE 2005 : QUESTIONNAIRE I -----	268
ANNEE 2005 : QUESTIONNAIRE J -----	270
Annexe 3 -----	272
ANNEXE AU CHAPITRE 4 : « ERREURS » CONTENUES DANS LES REPONSES D'ELEVES PROPOSEES AUX ENSEIGNANTS -----	272
Annexe 4 -----	276
ANNEXE AU CHAPITRE 4 : CARACTERISTIQUES DES ENSEIGNANTS INTERROGES -----	276

Introduction

Les programmes de lycée d'enseignement général ont été modifiés à la rentrée 2000 en seconde, 2001 en première et 2002 en terminale. Un nouveau programme de Sciences Physiques a donc été mis en place en terminale S en septembre 2002. Ce nouveau programme a pour trame commune à la physique et à la chimie l'étude de l'évolution temporelle des systèmes.

Les auteurs du programme de chimie ont explicité leurs intentions, il s'agit de proposer une nouvelle approche de l'évolution des systèmes chimiques (Davous et al. 2003b). L'introduction du quotient de réaction permet de proposer un critère d'évolution à « *caractère très général* » (Davous et al., 2002). Ils insistent sur la différence à faire entre faits expérimentaux et modèles, préoccupation déjà exprimée par les auteurs du programme précédent (Goffard, 1994), ce qui se manifeste par « *l'importance accordée à la notion de modèle, en particulier par le double regard macroscopique-microscopique* » et font référence à des activités qui doivent développer ce double regard chez les élèves (Davous et al., 2003b).

L'étude présentée ici, menée depuis l'automne 2002, étudie les effets de la mise en place de ce programme sur les connaissances et raisonnements des élèves et sur les connaissances professionnelles des enseignants à propos d'un aspect de ce programme, l'évolution des systèmes chimiques.

Dans une première partie, les documents officiels sont analysés afin de dégager les lignes directrices du programme et ses limites, d'un point de vue épistémique (organisation des connaissances) et didactique (objectifs de connaissances et de raisonnement). Il s'agit de préciser comment ces indications traduisent les intentions des auteurs des programmes. Cette analyse comporte plusieurs étapes :

- une présentation du contenu scientifique actuellement admis sur l'évolution des systèmes chimiques d'un point de vue thermodynamique et d'un point de vue cinétique (le savoir de référence),
- une présentation du savoir à enseigner en classe de terminale à travers les différentes rubriques dont les compétences exigibles,

- une présentation de la structure du savoir à enseigner en classe de terminale en termes de registre empirique, registre des modèles et registre théorique.

La deuxième partie concerne plus directement les effets de ce programme sur les connaissances et raisonnements des élèves. Dans quelle mesure les intentions explicitées par les auteurs de programme peuvent elles être considérées comme réalisées, les compétences présentées comme les objectifs à atteindre acquises ? Quelles difficultés, quels obstacles les élèves rencontrent-ils dans la construction de ces compétences ?

L'analyse du programme et la prise en compte de résultats de recherches antérieures suggèrent que certains points peuvent susciter des difficultés chez les élèves, particulièrement la prévision de l'évolution d'un système et l'explication de l'arrêt de l'évolution d'un système. Ces points nécessitent l'utilisation des modèles présentés dans l'analyse de contenu. Nos questions de recherche portent sur la façon dont les élèves prévoient ou expliquent l'évolution d'un système, l'arrêt d'une évolution, sur l'utilisation des modèles et sur la distinction entre modèles et registre empirique. Ces questions de recherche ont conduit à élaborer des questionnaires à destination des élèves. Ces questionnaires sont constitués d'énoncés dans lesquels la composition d'un système chimique étant donnée, une demande de prévision ou d'explication d'évolution (ou d'absence d'évolution) est effectuée. L'analyse des réponses des élèves a permis de préciser les thèmes que nous considérons comme des enjeux du programme : transformation et réaction, évolution et critère, équilibre et modèles.

La troisième partie s'intéresse aux enseignants. Comment perçoivent-ils les enjeux du nouveau programme ? Ont ils conscience des difficultés que les élèves peuvent rencontrer ?

Les entretiens réalisés comportent deux parties. La première commence par des questions ouvertes relatives aux enjeux du programme et aux difficultés des élèves, puis focalise sur les enjeux précisés précédemment. Dans la seconde partie des réponses d'élèves issues de nos questionnaires et comportant des erreurs révélatrices de difficultés spécifiques sont présentées aux enseignants. L'analyse des propos tenus par les enseignants permet de déterminer d'une part quelle maîtrise du sujet ils possèdent par rapport aux enjeux définis précédemment, d'autre part quelles difficultés des élèves ils connaissent, quelles erreurs ils reconnaissent face aux réponses d'élèves.

Chapitre 1 : Cadre Théorique

Notre travail vise à fournir des informations sur les connaissances des élèves et des enseignants en relation avec l'enseignement et l'apprentissage d'un sujet donné, ici l'évolution des systèmes chimiques, pour concevoir des séquences d'enseignement et proposer des directions pour une future formation d'enseignants.

I- Concevoir des situations d'enseignement apprentissage

Notre étude présente des similitudes avec la phase des analyses préalables de la méthodologie d'ingénierie didactique (Artigue, 1988). Cette méthodologie concerne la conception, la réalisation, l'observation et l'analyse de séquences d'enseignement. La phase des analyses préalables comporte plusieurs analyses qui sont principalement, une analyse épistémologique du contenu, une analyse de l'enseignement usuel et de ses effets, une analyse des conceptions des élèves et de leurs difficultés, une analyse du champ de contrainte dans lequel se situera la séquence d'enseignement (Artigue, 1988). Notre démarche présente également certaines similitudes avec celle qui est adoptée dans le modèle de reconstruction didactique Educational Reconstruction (Duit, 2000). Ce modèle peut être vu comme un cadre théorique permettant de structurer l'élaboration et la validation de séquences d'enseignement. Il comporte trois composantes principales : l'analyse de la structure du contenu, la conduite de recherches empiriques, l'élaboration de la séquence. L'analyse de la structure du contenu est considérée par Duit (2000) comme une « élémentarisation » (découpage en éléments de savoir) du savoir scientifique pour aboutir à des idées clés, lesquelles lors du processus de reconstruction didactique (élaboration du contenu à enseigner, le programme) sont enrichies par des éléments du contexte en accord avec les finalités de l'enseignement. L'un des buts affichés de l'analyse du contenu est la clarification du contenu enseigné. Dans une perspective de reconstruction didactique (Duit et al., 2005), la clarification du contenu permet alors une recherche des conceptions des élèves autre qu'en l'absence de cette analyse et suggère ainsi une élaboration différente d'un environnement d'apprentissage. La deuxième composante, constituée de recherches empiriques sur l'enseignement et l'apprentissage vise à étoffer la

connaissance qu'a le chercheur des perspectives des élèves et des points de vue des enseignants.

Dans notre travail nous effectuons une analyse épistémologique du contenu, l'analyse du savoir à enseigner en termes de registres qui a été évoquée ; elle correspond à un découpage du contenu scientifique d'une partie du programme en ses éléments clés (une « élémentarisation »). Comme dans le début du processus de reconstruction didactique et dans la première phase de l'ingénierie didactique nous cherchons à clarifier le contenu enseigné. Nous croisons l'analyse de contenu avec les compétences exigibles qui constituent une forme de contraintes. La passation de questionnaires auprès des élèves et la conduite d'entretiens avec des enseignants nous permettent d'étudier les réactions des élèves et des enseignants à propos de l'évolution des systèmes chimiques. Nous interprétons alors certaines difficultés des élèves associées à ce contenu et nous cherchons à repérer certains aspects des pratiques d'enseignement relatives à ce contenu.

II- Sur les pratiques et la formation des enseignants

Les travaux sur la formation des enseignants de sciences sont nombreux. Nous faisons référence à ceux qui insistent sur le lien qu'il y a à faire entre le contenu enseigné et les connaissances des enseignants.

Dans la mesure où nous étudions la mise en place d'un programme, nous recherchons si certaines intentions didactiques des auteurs de programme sont perçues par les enseignants. Hirn (1995) ou Couchouron, Viennot et Courdille (1996) ont cherché par le biais d'entretiens semi-directifs à caractériser l'écart entre les intentions didactiques des auteurs de programme et ce que pensent ou font les enseignants. Hirn (1995) indique que ce type d'étude permet aussi d'obtenir des informations sur les conceptions des enseignants, dans son cas sur le statut de l'expérience. Couchouron et al. (1996) ont constaté que les habitudes professionnelles limitent la perception des nouveautés. Plus récemment dans le cadre d'un projet de recherche européen STTIS, Viennot et al. (2005) suggèrent d'aider les enseignants à prendre conscience de l'importance de certains détails considérés comme critiques par rapport aux intentions des auteurs, aux difficultés des élèves et à la réussite de la démarche proposée. Cette aide consiste à expliciter les objectifs, les points de vue sur l'apprentissage, l'importance donnée aux idées

communes des élèves. Viennot et al. (2005) proposent de fournir aux enseignants des documents leur permettant de prendre conscience de leurs propres conceptions et de celles des élèves, et de leur faire analyser des propositions formulées par d'autres enseignants, pour attirer leur attention sur les détails considérés comme critiques.

Dans un registre voisin, des travaux s'intéressent au transfert de situations d'apprentissage issues de la recherche vers l'enseignement. Morge (2003) montre que cela demande des connaissances professionnelles particulières à chaque séance (dans son cas elle porte sur le modèle particulière), qu'il nomme connaissances professionnelles locales. Il propose à travers un outil informatique de faire de ces connaissances professionnelles locales des contenus de formation. À l'issue de cette formation l'enseignant est préparé à gérer la séance alors qu'il lui aurait fallu la répéter plusieurs années pour les acquérir (Morge, 2003).

Ces recherches traduisent une préoccupation, centrer les recherches didactiques sur l'enseignement d'un sujet donné. Cette préoccupation est partagée par les auteurs (Shulman, 1987 ; Geddis, 1993 ; Van Driel, Verloop et De Voos, 1998 ; Baxter et Lederman, 1999 ; Martin del Pozo et Porlan, 2001 ; De Jong, 2003 ; Bucat, 2004 ; Bond-Robinson, 2005) qui réfèrent à la notion de PCK (Pedagogical Content Knowledge) introduite par Shulman (1986), terme traduit en français par connaissance du contenu pédagogique (De Jong, 1998) ou connaissances pédagogiques liées au contenu (Méheut, 2006).

Le concept est dû à Shulman qui a cherché à caractériser les divers domaines de connaissances nécessaires aux enseignants pour exercer leur activité professionnelle. Selon Shulman (1999), l'étude des interactions entre le contenu disciplinaire et la pédagogie constituait le paradigme manquant des recherches sur l'enseignement. Plusieurs auteurs (Van Driel, Verloop et De Vos, 1998 ; De Jong, 2003) soulignent les modifications apportées par les uns et les autres à la définition originelle. Tous s'accordent pour convenir que ce PCK résulte de la transformation d'au moins deux domaines de connaissances : les connaissances pédagogiques générales et les connaissances disciplinaires (Gess-Newsome, 1999) et constitue un domaine distinct, nouveau (Magnusson, Krajcik et Borko, 1999). Le domaine des connaissances désigné par PCK est constitué à partir de connaissances sur les finalités et les buts de l'enseignement des sciences, sur les programmes, sur les difficultés d'apprentissage et les conceptions des élèves à propos d'un sujet précis,

sur les méthodes d'évaluation et sur les stratégies d'enseignement des sciences (Magnusson, Krajcik et Borko, 1999). Certains auteurs (Geddis, 1993 ; De Jong, 1998 ; Bond-Robinson, 2005) insistent sur un aspect du PCK, transformer un contenu donné en quelque chose qui puisse être enseigné et qui soit accessible aux capacités cognitives des élèves.

Les recherches qui réfèrent à la notion de PCK présentent deux caractéristiques principales : donner des exemples de PCK, connaissances typiques des enseignants qui permettent à leurs élèves de construire un savoir précis sur un sujet donné (De Jong, 1998 ; Bucat, 2004 ; Bond-Robinson, 2005) ce qui n'est pas sans rappeler les connaissances professionnelles locales (Morge, 2003) et proposer des conditions dans lesquelles puisse se développer ce PCK (Van Driel, Verloop et De Vos, 1998 ; De Jong, 1998). Son développement s'effectue par un processus intégré enraciné dans la pratique (Van Driel, Verloop et De Vos, 1998 ; De Jong, 2003), ce qui explique que les enseignants débutants ou traitant d'un sujet donné pour la première fois en soient dépourvus. Les recommandations pour améliorer le PCK d'enseignants préconisent des activités telles que effectuer une revue critique des livres scolaires, étudier des réponses authentiques d'élèves portant sur le sujet étudié (Van Driel, Verloop et De Vos, 1998) ou discuter sur des propositions de cours, sur des expériences personnelles relatives à l'enseignement de thèmes spécifiques (De Jong, 1998).

Qu'il s'agisse d'analyser l'impact de situations de formation en didactique (Viennot, 1997), ou de faire acquérir à des enseignants des connaissances pédagogiques liées au contenu (Van Driel, Verloop et De Vos, 1998) ou des connaissances professionnelles locales (Morge, 2003), ou encore d'évaluer l'impact d'intentions didactiques (Viennot et al., 2005), un type d'activité est fréquemment évoqué : mettre les enseignants en situation de commenter des réponses authentiques d'élèves.

Au moyen d'entretiens au cours desquels nous présentons des réponses authentiques d'élèves, nous cherchons à repérer quelle maîtrise du contenu, évolution des systèmes chimiques, possèdent les enseignants, quelle perception ils ont des enjeux du programme, quelle connaissance ils ont des difficultés des élèves. Ces questions apparaissent comme centrales lorsqu'on étudie l'impact d'intentions didactiques, l'acquisition de connaissances professionnelles locales ou de PCK.

Chapitre 2 : Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes chimiques ; analyse du programme de terminale S

Ce chapitre présente une analyse du contenu du programme de terminale S. Nous présentons notre cadre d'analyse, avant d'effectuer l'analyse elle-même, que nous concluons par une discussion de la présentation de certaines notions.

I- Cadre d'analyse

Dans ce paragraphe, nous présentons les lignes directrices de notre analyse du programme de terminale. La première que nous appellerons didactique, consiste à étudier les délimitations que le programme fixe au contenu. La seconde que nous qualifierons d'épistémologique, consiste à examiner les contenus du programme en termes de modèles d'une part, de phénomènes d'autre part, pour en expliciter les relations.

I-1) Analyse sous l'angle du contrat didactique

Le programme officiel paru au B.O.E.N. (n°4, 30 août, 2001, hors série) comporte différentes rubriques : contenus, exemples d'activités, compétences exigibles et commentaires. Ces rubriques contribuent à préciser le savoir à enseigner au sens de Chevallard (1985). Leur statut n'est pas équivalent ; en effet, la note de service qui régit le baccalauréat stipule que seront évaluées les compétences « *figurant dans la colonne de droite* » du programme (BO n°27, 2002). Il s'agit donc d'une contrainte institutionnelle forte qui pèse sur le contrat didactique. Selon Brousseau (2002) « *le contrat didactique est l'ensemble des obligations réciproques et des « sanctions » que chaque partenaire de la situation didactique impose ou croit imposer, explicitement ou implicitement, aux autres et celles qu'on lui impose ou qu'il croit qu'on lui impose à propos de la connaissance en cause* ». En raison de la contrainte institutionnelle que constitue le baccalauréat, examen national à sujet unique pour tous les élèves de toutes les académies, les enseignants sont tenus d'enseigner ce qui correspond aux compétences exigibles figurant dans le programme et tenus de vérifier que les élèves les ont acquises. Enseigner ces compétences exigibles constitue alors une obligation pour les enseignants vis-à-vis

des élèves. Aller au-delà de ces compétences exigibles peut être ressenti par les enseignants comme une entorse au contrat didactique. Notre analyse cherche à préciser quels contenus sont l'objet de compétences exigibles et lesquels n'en sont pas pour déterminer à partir de nos résultats, si les connaissances des élèves vont au-delà des compétences exigibles et si les enseignants ont tendance à limiter leur enseignement aux contenus faisant l'objet de compétences exigibles.

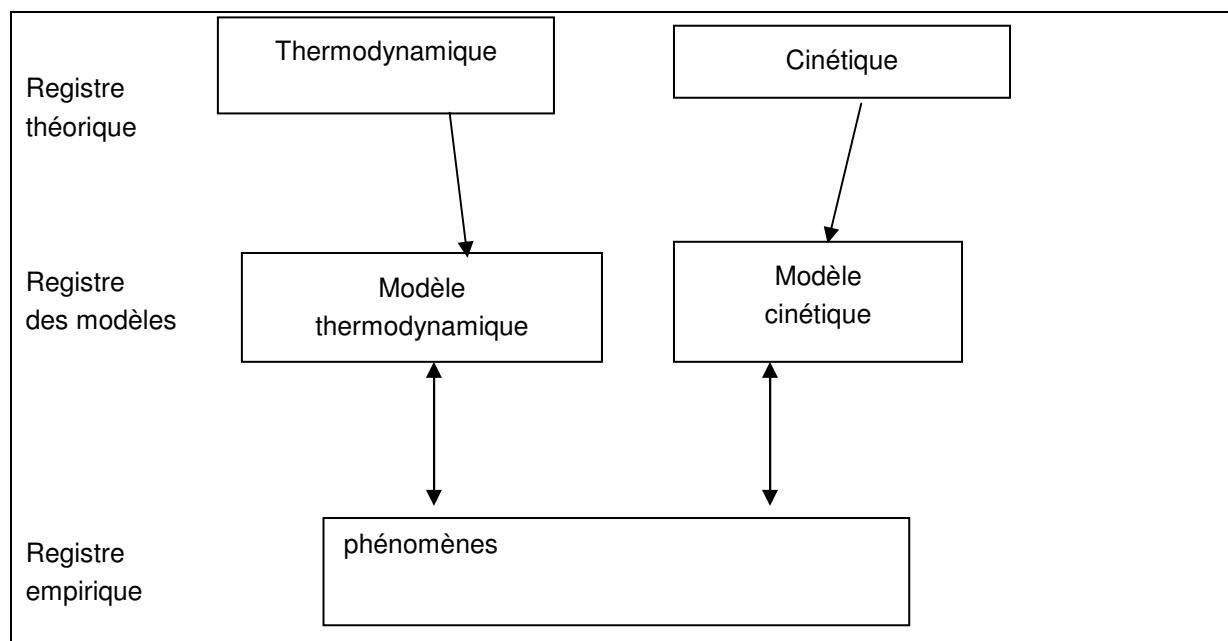
I-2) Cadre d'analyse épistémologique

I-2.1) Introduction

L'étude de l'évolution des systèmes chimiques est amorcée en classe de seconde avec les notions d'état initial et d'état final d'un système, développée en classe de terminale d'une part sous l'aspect cinétique, d'autre part sous l'aspect thermodynamique avec la prévision 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 HS n°6, 1999, p.15). On trouve là une différenciation nette entre le registre empirique et le registre du modèle, entre « *description phénoménologique et description modélisante* » selon les termes des auteurs des programmes (Davous et al., 2003b, p.35) qui reprennent une préoccupation des auteurs des programmes antérieurs (Goffard, 1994). Il est en effet possible de considérer trois registres étroitement liés (Walliser, 1977; Tiberghien, Psillos et Koumaras, 1995 ; Sinaceur, 1999), le registre théorique, le registre des modèles et le registre empirique, le modèle agissant comme un médiateur entre le champ théorique qu'il interprète et un champ empirique qu'il formalise (Walliser, 1977; Sinaceur, 1999). Selon le regard que l'on porte sur le registre empirique, la question que l'on se pose ou l'interprétation que l'on recherche, on peut utiliser différents modèles. L'évolution des systèmes chimiques est abordée sous deux aspects, cinétique et thermodynamique, qui correspondent à deux champs théoriques différents, à deux modèles différents. Le registre empirique est commun aux différents modèles ce qui devrait favoriser la distanciation entre les deux registres (Larcher, 1994).

Ces trois registres sont schématiquement représentés sur le diagramme de la figure 1.

Figure 1
Présentation des trois registres



L'analyse de la structure du savoir en termes de modèles et de phénomènes est directement induite par les intentions affichées par les auteurs de programme d'une part et par le désir de fournir une grille d'interprétation de certaines difficultés des élèves d'autre part. Elle traduit une préoccupation partagée par de nombreux chercheurs comme le montrent des colloques (INRP/LIREST, 1994 ; ARDIST, 2003), des publications (par exemple Méheut et Chomat, 1990 ; INRP/LIREST, 1992 ; Tiberghien, 1994 ; ASTER, 1988 ; Méheut, 1997 ; Robardet et Guillaud, 1997 ; Le Maréchal, 1999 ; Gilbert and Boulter, 2000 ; Pekdag et Le Maréchal, 2001 ; Van Driel and Verloop, 2002 ; Méheut, 2004) : expliciter la place et le rôle des modèles dans l'enseignement des sciences.

Nous allons maintenant préciser les caractéristiques de ces différents registres.

I-2.2) Registre théorique

Nous réserverons le terme de théorie à un ensemble de savoirs structurés relatifs à un registre empirique global, vaste (Bachelard, 1979, Johsua et Dupin, 1993) tandis que nous utiliserons le terme de modèle pour des savoirs ayant un usage plus local, dans un champ plus restreint (Bachelard, 1979 ; Robardet et Guillaud, 1997), ces savoirs mêlant éventuellement différents registres théoriques et des savoirs empiriques. La thermodynamique des processus irréversibles s'intéresse à tous les phénomènes irréversibles, un modèle d'interprétation de l'évolution des systèmes

chimiques ne concerne que les phénomènes chimiques ; on peut aussi restreindre le registre empirique aux transformations de systèmes fermés se produisant à température et pression constantes, ce qui correspond à un modèle plus simple.

I-2.3) Registre empirique

I-2.3.1) Présentation

Décrivons de deux façons différentes un phénomène. Si on place un barreau de zinc dans une solution de sulfate de cuivre ; on constate qu'il se forme du cuivre et que des ions cuivre disparaissent puisque la couleur bleue de la solution qui leur est due diminue. On peut aussi rendre compte de ce qui précède en disant qu'on a placé un barreau gris dans un liquide bleu, au bout de quelques instants on observe que ce barreau est recouvert d'un dépôt solide rougeâtre et que le liquide change de couleur pour finalement devenir quasiment incolore. Il est évident que les deux descriptions ne sont pas de même nature, qu'elles ne font pas appel aux mêmes concepts. La deuxième ne nécessite que les concepts de solide, liquide, couleur qui ne sont pas spécifiques d'une description chimique. La première fait appel à d'autres concepts, ceux de solution, d'ions, de zinc, de cuivre ; elle suppose des connaissances spécifiques associant la couleur bleue de la solution à la présence d'ions cuivre et le solide rougeâtre à celle de cuivre métallique. Des expériences complémentaires peuvent montrer la présence d'une nouvelle substance, les ions zinc. On peut alors faire un bilan des espèces présentes initialement et de celles présentes après le changement observé. On dit qu'il s'est produit une transformation chimique puisque la nature des substances présentes a changé, les nouvelles substances ont des propriétés différentes, telles que la couleur, des noms différents. Certaines substances telles que l'eau, les ions sulfate, n'ont pas changé, elles n'ont pas participé à la transformation du système.

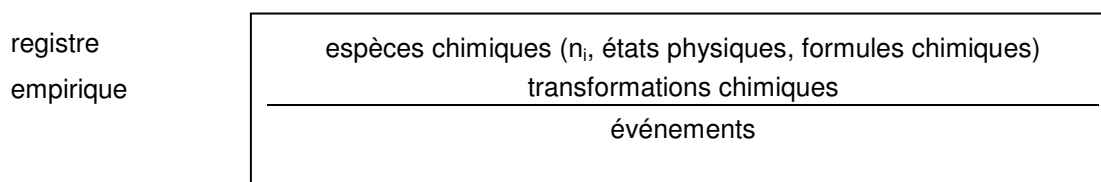
I-2.3.2) Structure du registre empirique

Nous considérons que le registre empirique peut être divisé en deux niveaux : dans le premier, il est question d'événements (un liquide change de couleur au contact d'un solide qui se recouvre d'un solide d'une autre couleur, l'indication d'un pHmètre varie) ; dans l'autre, on parle d'espèces chimiques, elles sont caractérisées par leur nom, leur formule chimique, leur état physique dans les conditions de l'expérience, on spécifie leur quantité de matière et elles participent à une transformation

chimique. Ce second niveau est une description du monde où l'on caractérise le système en termes d'espèces chimiques et les événements en termes 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 nécessite des « *savoirs disponibles (...) qui sont l'aboutissement de processus antérieurs* » de conceptualisation ou d'abstraction « *inconsciemment projetés sur la réalité sans plus de questionnement sur leur origine et leur validité* » (Martinand, 2002) ; nous considérons en effet que les utilisateurs n'ont plus consciemment à l'esprit qu'il s'agit d'une construction intellectuelle de sorte qu'ils l'utilisent comme si c'était la réalité. Le registre empirique est une description de la réalité, une restitution des phénomènes observés indiquant comment les événements s'enchaînent les uns aux autres (Soler, 2000).

Nous pouvons donc maintenant préciser la structure du registre empirique.

Figure 2



I-2.4) Registre des modèles

S'appuyant sur des travaux d'épistémologie contemporaine, de nombreux didacticiens des sciences (Host, 1989, Johsua et Dupin, 1993 ; Robardet et Guillaud, 1997 ; Laugier et Dumon, 2000) s'accordent pour reconnaître aux modèles trois fonctions : représenter, expliquer, prévoir des phénomènes.

Représenter

Un modèle est une construction qui vise à représenter le réel de manière unificatrice (Méheut et Chomat, 1990). Walliser (1977) distingue les modèles de type logico-mathématique constitués d'un ensemble de règles et de calculs comprenant des objets théoriques (tels que l'équation chimique, le quotient de réaction, la constante d'équilibre), des modèles de type analogique dont les objets possèdent des traits concrets et figuratifs tels que des boules représentant les atomes, ions ou molécules. La fonction de représentation suppose des correspondances entre les objets théoriques et les objets du réel, certains auteurs parlent de morphismes entre le système étudié et le modèle (Walliser, 1977) ou entre la structure praxéologique et la

structure théorique (Johsua et Dupin citant Halbwachs, 1993). Walliser (1977) considère que le passage du système au modèle nécessite un code de modélisation. Par exemple, pour interpréter l'évolution d'un système chimique, ne faire figurer dans l'équation chimique que les espèces dont la quantité varie au cours de l'évolution du système ; ne pas faire intervenir les solides dans l'expression du quotient de réaction d'un système chimique.

Expliquer

Disposer d'un modèle permet d'expliquer les phénomènes observés. Cela signifie donner une raison à l'enchaînement des événements tel qu'il se présente (Soler, 2000). Cette raison, située dans le registre du modèle, dit le pourquoi de ce qui advient dans le registre empirique. Ce type d'explication est de nature nomologico déductive (Soler, 2000 ; Barberousse, Kistler et Ludwig, 2000) : l'événement observé peut se déduire d'un énoncé général (une loi) et de conditions initiales relatives à la situation observée. L'énoncé général seul, ou les conditions initiales seules, ne permettent pas de produire l'explication.

Prévoir

On peut appliquer le même type de raisonnement lorsqu'on ne connaît pas les événements susceptibles de se produire, mais uniquement les conditions initiales et l'énoncé général. On peut alors prévoir ce qui sera. On effectue une simulation à l'aide du modèle. Suzanne Bachelard (1979) exprime cela en disant qu'on demande au modèle « *de fonctionner par soi, comme dans un automatisme auquel provisoirement nous ne serions pas mêlés* ». Dans certains cas cela peut conduire à une incohérence entre la prévision et l'événement. Ceci amène à considérer les limites de fonctionnement du modèle. Bachelard précise que cela peut se produire car le modèle représente « *seulement certaines propriétés du réel* » dont « *la complexité des propriétés ne permet pas l'entière compréhension par la science* ». Halbwachs (1973) souligne que « *le rapport d'adéquation entre modèle et situation (...) n'est jamais exact, jamais définitif* ».

II- Analyse du programme de terminale S

Ce paragraphe comporte notre analyse du programme de terminale selon deux lignes directrices différentes. Dans une première partie nous présentons le contenu du programme sous l'angle du contrat didactique, en précisant les commentaires et les compétences exigibles. Dans une deuxième partie nous proposons une analyse

du programme sous l'angle modélisation qui vient préciser la présentation effectuée au paragraphe I-2.1 (voir figure 1). Dans une troisième partie nous discutons de la présentation de trois thèmes dans le programme et le document d'accompagnement en croisant nos deux lignes d'analyse.

II-1) Analyse sous l'angle du contrat didactique

II-1.1) Les lignes directrices de l'analyse

Le programme officiel paru au B.O.E.N. (n°4, 30 août 2001 hors série) comporte différentes rubriques : exemples d'activités, contenus, compétences exigibles et commentaires. Les commentaires précisent certaines limites de la rubrique « contenus » ou explicitent la forme que ces contenus doivent prendre (expression du quotient de réaction par exemple), les activités sont des exemples d'activités expérimentales ou de documentation, d'utilisation de TICE. Les compétences exigibles comportent des définitions (« *définir un acide ou une base selon Brønsted* »), des connaissances de faits (« *savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre* »), des savoir faire théoriques (« *déterminer la constante d'équilibre associée à l'équation d'une réaction acido-basique à l'aide des constantes d'acidité des couples en présence* »), des savoir faire expérimentaux.

Les parties de programme examinées concernent l'évolution spontanée¹ des systèmes chimiques. La lecture du programme et notre analyse du savoir de référence nous ont conduits à structurer dans un premier temps l'analyse autour de trois thèmes qui sont les transformations non totales, l'état d'équilibre chimique, le critère d'évolution, ces trois thèmes présentant des recoupements. Cette première analyse nous amènera à préciser les notions-clés pour une étude plus fine des différentes rubriques du programme.

II-1.2) Structure générale du programme

Les programmes de physique et de chimie de la classe de terminale S portent sur un thème commun, l'évolution temporelle des systèmes qui, en chimie, devient l'évolution des systèmes chimiques. Ce thème apparaît dès la classe de seconde où l'étude de transformations totales comporte la définition d'un système chimique, des états d'un système, et l'introduction de l'avancement, notion permettant de décrire

¹ Il s'agit de l'évolution d'un système chimique sans apport d'énergie par travail ou rayonnement, par simple mise en contact des substances chimiques. Une autre partie du programme traite d'évolutions forcées, obtenues par électrolyse de solutions aqueuses.

l'évolution d'un système. L'étude de l'évolution des systèmes se poursuit en classe de première S à propos notamment de titrages, en ne considérant que des transformations totales et sans étudier l'aspect cinétique des transformations. En classe de terminale S, ce thème donne lieu à quatre questions qui constituent les titres de chacune des grandes parties du programme de chimie.

A - La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide?

B - La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale?

C - Le sens spontané d'évolution d'un système chimique est-il prévisible? Ce sens peut-il être inversé?

D - Comment peut-on contrôler les transformations de la matière?

La partie A comporte une étude cinétique des transformations chimiques, la partie B l'introduction des transformations non totales et des états d'équilibre chimique, la partie C la mise en place d'un critère d'évolution spontanée et l'étude de piles et d'électrolyses, la partie D concerne des exemples pris en chimie organique.

Nous précisons maintenant le contenu du programme en relation avec les thèmes retenus, transformation non totale, équilibre chimique et critère d'évolution spontanée.

- Les transformations non totales sont présentées (au début de la partie B) à partir du constat que l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal ; l'interprétation effectuée dit que « *la réaction a lieu dans les deux sens* ». Les exemples proposés concernent des systèmes fermés homogènes et hétérogènes. Les thèmes abordés dans les parties C et D utilisent également des transformations non totales.
- La notion d'équilibre chimique apparaît à différentes reprises dans le contenu du programme. L'état d'équilibre est d'abord présenté (dans la partie B) comme étant un état final d'évolution d'un système pour lequel l'avancement n'est pas égal à l'avancement maximal, puis est proposée une interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de chocs efficaces. Deux nouvelles grandeurs sont alors définies, le quotient de réaction et la constante d'équilibre, pour caractériser l'état d'équilibre comme l'état final pour lequel le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre associée à l'équation chimique. Alors que dans la partie B, l'étude ne concernait que des systèmes comportant initialement les « réactifs », dans la partie C on élargit à

des systèmes comprenant initialement toutes les espèces. Dans la partie D, l'étude de l'estérification-hydrolyse apporte un exemple d'équilibre chimique dans le domaine de la chimie organique.

- Le critère d'évolution spontanée est introduit dans la partie C. Il s'agit de comparer le quotient de réaction du système dans l'état initial à la constante d'équilibre associée à l'équation chimique. Les exemples sont des transformations acido-basiques et d'oxydoréduction, pour des systèmes homogènes et hétérogènes, comportant initialement toutes les espèces figurant dans l'équation chimique. Ce critère d'évolution est ensuite utilisé dans le cas de piles électrochimiques pour prévoir le sens du courant puis la notion de transformation forcée est introduite et appliquée à des électrolyses. Dans la dernière partie (partie D) l'étude de l'estérification-hydrolyse est l'occasion d'utiliser de façon qualitative le critère d'évolution pour expliquer un déplacement d'état d'équilibre.

II-1.3) Liens entre contenus et compétences

Le tableau suivant présente les contenus figurant dans les différentes parties du programme en rapport avec les thèmes étudiés, les commentaires relatifs à ces contenus et précise les compétences exigibles associées.

Tableau 1 : récapitulatif des contenus, extraits de commentaires et compétences exigibles du programme

paragraphe	éléments du contenu	extraits des commentaires	compétences exigibles associées
A-3	<i>Interprétation de la réaction chimique en termes de chocs efficaces</i>	<i>Les notions de réaction directe et inverse, de même que la notion d'équilibre, peuvent ainsi être dégagées de façon intuitive</i>	
B-1	1. Une transformation chimique n'est pas toujours totale et la réaction a lieu dans les deux sens Mise en évidence expérimentale sur une transformation chimique donnée, d'un avancement final différent de l'avancement maximal Symbolisme d'écriture de l'équation de la réaction : le signe =. Taux d'avancement final d'une réaction : $\tau = X_{\text{final}}/X_{\text{maximal}}$ Interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de cinétique : chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part	Les expériences complémentaires de mesures de pH consécutives à l'addition d'une goutte d'acide éthanoïque pur ou d'éthanoate de sodium solide (..) montrent que la réaction chimique mise en jeu s'effectue dans les deux sens, ce qui justifie l'utilisation d'un symbole symétrique. Il a été choisi d'introduire le taux d'avancement final pour s'affranchir de la concentration initiale apportée en espèces dissoutes. Les interprétations sont ainsi rendues plus aisées, en particulier pour comparer les acides – respectivement les bases- entre eux, à concentration identique. (dans l'introduction de la partie B :) Un retour sur le niveau microscopique permet d'interpréter l'état final du système comme un état d'équilibre dynamique et non comme un état figé, comme la simple observation pourrait le suggérer	Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation acido-basique Connaissant la concentration et la valeur du pH d'une solution d'acide, calculer l'avancement final de la réaction de cet acide sur l'eau et le comparer à l'avancement maximal Connaître la définition du taux d'avancement final et le déterminer à partir d'une mesure.
B-2	2. État d'équilibre d'un système Quotient de réaction, Q_r : expression littérale en fonction des concentrations molaires des espèces dissoutes pour un état donné du système. Généralisation à divers exemples en solution aqueuse homogène ou hétérogène (présence de solides) Détermination de la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système, noté $Q_{r,\text{eq}}$. Constante d'équilibre K associée à l'équation d'une réaction, à une température donnée.	Dans l'état initial du système, (p,T, concentrations molaires des espèces dissoutes), le quotient de réaction associé à la réaction $aA(aq)+bB(aq)=cC(aq)+dD(aq)$ est défini par : $Q_r = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$ (...) Dans l'expression du quotient de réaction n'interviennent que les concentrations molaires des espèces dissoutes. L'activité expérimentale (..) a pour objectif de déterminer la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre (..) sa valeur est identifiée à la constante d'équilibre.	Savoir que, lorsque l'état d'équilibre du système est atteint, les quantités de matière n'évoluent plus, et que cet état d'équilibre est dynamique En disposant de l'équation de réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r. Savoir que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système, $Q_{r,\text{eq}}$ prend une valeur, indépendante de la composition initiale, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction

paragraphe	élément du contenu	extrait des commentaires	compétence exigible associées
C-1	1. <i>Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre.</i> <i>Au cours du temps la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K (critère d'évolution spontanée)</i> <i>Illustration de ce critère sur des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydoréduction</i>	<i>La constante d'équilibre K ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système ; il est proposé d'utiliser comme critère la comparaison du quotient de réaction Q_r avec la constante d'équilibre K, à l'exclusion de toute considération cinétique. Dire que tout système évolue spontanément vers un état d'équilibre c'est dire que la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K. Trois situations peuvent être envisagées :</i> <i>$Q_r < K$, le sens spontané de la transformation est le sens direct</i> <i>$Q_r > K$, le sens spontané de la transformation est le sens inverse</i> <i>$Q_r = K$, le système n'évolue pas macroscopiquement. L'état d'équilibre du système est atteint.</i>	<i>En disposant de l'équation d'une réaction, donner l'expression littérale du quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur dans un état donné du système.</i> <i>Savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre</i> <i>Être capable de déterminer le sens d'évolution d'un système donné en comparant la valeur du quotient de réaction dans l'état initial à la constante d'équilibre, dans le cas de réactions acido-basiques et d'oxydoréduction</i>
D-1	<i>(..) écriture de l'équation de la réaction</i> <i>(..) d'estérification</i> <i>(..) écriture de l'équation de la réaction</i> <i>(..) d'hydrolyse</i> <i>Contrôle de l'état final d'un système : excès d'un réactif ou élimination d'un produit.</i>	<i>Concernant le contrôle de l'évolution d'un système, un raisonnement qualitatif permet d'amener l'élève à concevoir que l'ajout d'un des réactifs ou l'élimination d'un des produits entraîne la diminution du quotient de réaction (..)</i>	<i>Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse</i> <i>Savoir que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et que les transformations associées à ces réactions sont lentes.</i> <i>Savoir que l'excès de l'un des réactifs et/ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct</i>

Les textes figurant en caractères italiques dans ce tableau sont des citations du B.O.

Comme nous l'avons vu (cf II-1.2), les transformations non totales et l'état d'équilibre sont introduits en même temps, dans le paragraphe B-1 qui s'intitule « *une transformation chimique n'est pas toujours totale et la réaction a lieu dans les deux sens* ». L'introduction d'une transformation non totale doit s'effectuer de façon expérimentale en observant « *un avancement final différent de l'avancement maximal* », elle est accompagnée par un nouveau « *symbolisme d'écriture de l'équation de la réaction : le signe égal =* ». Il est question du taux d'avancement final d'une réaction (rapport de l'avancement final et de l'avancement maximal) et d'une « *interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de cinétique* ». Cette interprétation s'effectue en termes de « *chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part* », dans le cadre d'une activité intitulée « *Modélisation d'un état d'équilibre dynamique à l'échelle microscopique* ». L'interprétation microscopique de l'état d'équilibre ne comporte pas de compétence exigible associée, au contraire des autres contenus du paragraphe auxquels on peut rattacher les compétences exigibles « *écriture de la réaction associée à une transformation acido-basique* » et « *connaissant la concentration et la valeur du pH d'une solution d'acide, calculer l'avancement final de la réaction de cet acide sur l'eau et le comparer à l'avancement maximal* » ou encore « *connaître la définition du taux d'avancement final et le déterminer à partir d'une mesure* ». Les commentaires associés à ces contenus précisent comment montrer que la transformation n'est pas totale à partir d'une mesure de pH, donnent une raison au changement de symbole dans l'équation chimique, [des « *expériences complémentaires de mesures de pH (..) montrent que la réaction chimique mise en jeu s'effectue dans les deux sens, ce qui justifie l'utilisation d'un symbole symétrique* » (p.99)]. Ils justifient l'introduction du taux d'avancement par la plus grande facilité à comparer les acides (respectivement les bases) entre eux qu'il procure.

L'état d'équilibre est ensuite caractérisé dans le paragraphe B-2 « *Etat d'équilibre d'un système* ». La définition du quotient de réaction est donnée pour des systèmes homogènes en solution aqueuse puis pour des systèmes hétérogènes ; la détermination de la valeur de ce quotient dans l'état d'équilibre conduit à la constante d'équilibre ; enfin l'influence de la composition de l'état initial sur le taux d'avancement final est abordée. La notion d'activité d'une espèce chimique n'est pas introduite. Les élèves doivent être capables « *de donner l'expression littérale du*

quotient de réaction », l'équation chimique étant fournie. Le caractère constant du quotient de réaction dans l'état d'équilibre du système est mis en évidence expérimentalement à partir de mesures conductimétriques. Ces contenus sont accompagnés des compétences exigibles suivantes (entre autres) « *Savoir que lorsque l'état d'équilibre est atteint, les quantités de matière n'évoluent plus et que cet état d'équilibre est dynamique* » et « *Savoir que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre d'un système, $Q_{r,eq}$, prend une valeur, indépendante de la composition initiale, qui est la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction* ». Les commentaires associés à ces contenus donnent la définition du quotient de réaction et précisent son lien avec la constante d'équilibre.

Le critère d'évolution est ensuite introduit dans le paragraphe C-1 intitulé « *Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre* ». Celui-ci comporte un énoncé du critère d'évolution « *au cours du temps la valeur du quotient de réaction Q_r tend vers la constante d'équilibre K* ». Les commentaires explicitent ce critère sous la forme d'une « *comparaison du quotient de réaction Q_r avec la constante d'équilibre K* » en détaillant les différents cas (inégalités, égalité). Cet énoncé s'accompagne des compétences suivantes « *Savoir qu'un système évolue spontanément vers un état d'équilibre* » et « *Etre capable de déterminer le sens d'évolution d'un système donné en comparant la valeur du quotient de réaction dans l'état initial à la constante d'équilibre, dans le cas de réactions acido-basiques et d'oxydoréduction* ».

Ces différentes notions sont ensuite réinvesties en chimie organique. Le paragraphe D-1 intitulé « *Les réactions d'estérification et d'hydrolyse* » propose des transformations non totales en chimie organique et une utilisation du critère d'évolution dans ce nouveau contexte. Il introduit les contenus progressivement : d'abord la réaction de formation d'un ester et l'équation chimique correspondante, puis la réaction d'hydrolyse et l'équation chimique associée. Vient alors la mise en évidence expérimentale d'un état d'équilibre chimique dans le cas de transformations mettant en jeu ces deux réactions. Ces contenus sont accompagnés de compétences exigibles concernant notamment l'écriture de « *l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse* » et le fait « *que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre* ». Il s'agit ensuite de proposer différents contrôles de l'état d'un système, dont l'élimination d'un produit ou l'excès d'un réactif.

Les commentaires associés précisent que c'est l'occasion d'une utilisation qualitative du critère d'évolution.

Le rapide panorama qui vient d'être effectué montre quelques disparités, tous les contenus ne sont pas accompagnés de compétences exigibles et certaines notions paraissent plus explicitées que d'autres.

Avant d'approfondir la discussion à ce propos, nous présentons l'analyse du savoir à enseigner en termes de modèles et phénomènes.

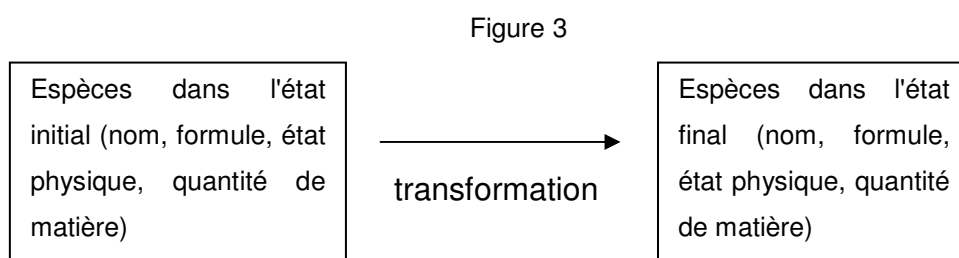
II-2) Analyse épistémologique

Prenant appui sur le cadre présenté au paragraphe I-2 nous proposons maintenant une analyse du programme sous l'angle de la modélisation. Nous présentons succinctement le contenu du registre empirique et nous décrivons plus longuement celui des modèles. Le contenu du registre théorique est présenté en annexe 1 (voir p. 237).

II-2.1) Registre empirique

Comme la présentation du programme l'a montré, le registre empirique concerne des systèmes sièges de transformations acido-basiques, d'oxydoréduction, d'estérification hydrolyse.

Le schéma suivant proposé par les auteurs du programme de seconde constitue une description empirique d'une transformation chimique.



Examinons maintenant les interprétations possibles d'une transformation chimique dans le registre des modèles.

II-2.2) Registre des modèles

Dans le programme, l'évolution des systèmes chimiques est abordée de deux points de vue : l'un, thermodynamique, s'attache à la détermination du sens d'évolution, l'autre, cinétique, s'intéresse à la vitesse à laquelle le système évolue. La confrontation du savoir de référence (voir annexe 1) au contenu du programme nous conduit à considérer trois modèles.

- Un modèle thermodynamique qui emprunte à la thermodynamique des processus irréversibles et comporte principalement deux éléments, l'équation chimique qui symbolise un couple 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 à la constante d'équilibre.
- Un modèle cinétique macroscopique qui provient de la théorie cinétique chimique et comprend l'équation chimique qui regroupe la réaction directe et la réaction inverse, et les vitesses de ces deux réactions.
- Un modèle cinétique microscopique issu de la théorie des collisions qui représente le système chimique comme un ensemble de particules en mouvement incessant qui à l'occasion de chocs particuliers dits chocs efficaces, changent de nature (des liaisons sont rompues, d'autres se forment, des électrons sont transférés).

Les passages entre registres théoriques et modèles sont présentés en annexe 1 (p.244 et 252).

Nous allons maintenant rappeler les caractéristiques principales de ces modèles, puis nous discuterons (paragraphe II-3) ce que le programme en retient.

II-2.2-1) L'équation chimique

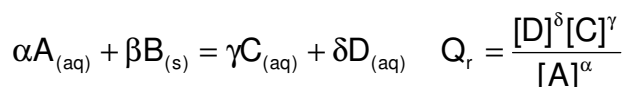
La représentation de la transformation chimique d'un système s'effectue à l'aide d'une équation chimique (ou relation stœchiométrique) telle que $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ symbolisant un couple de réactions chimiques inverses. Elle traduit le fait que les espèces A et B disparaissent dans des proportions données par le rapport des nombres stoechiométriques α et β et que les espèces C et D se forment dans des proportions données par le rapport des nombres stoechiométriques γ et δ . Ce qui précède est valable dans le cas d'une évolution dans le sens direct, l'équation chimique joue le même rôle pour une évolution dans le sens inverse. Les espèces C et D disparaissent dans des proportions données par le rapport des nombres γ et δ pour former les espèces A et B dans des proportions données par le rapport des nombres α et β . Cette formalisation permet aussi de dire qu'il ne se passera rien dans le cas particulier d'une présence initiale de A et C par exemple. Cependant elle ne suffit pas pour prévoir ou justifier un sens d'évolution dans le cas d'une présence initiale de toutes les espèces chimiques en particulier, elle n'est que le premier élément du modèle de l'évolution d'un système chimique.

II-2.2-2) Structure et fonctions du modèle thermodynamique

II-2.2.2.1) Structure du modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique comporte deux éléments principaux : l'équation chimique et le critère d'évolution. Le critère d'évolution consiste à comparer la valeur du quotient de réaction du système dans un état donné, à la valeur de la constante d'équilibre.

La structure du modèle, la « *forme qu'il prend lorsqu'un maximum de variables et de paramètres sont indéterminés* », (Walliser, 1977) est la suivante :



Si $Q_{r,i} = K$, le système est en état d'équilibre chimique et ne peut donc évoluer.

Si $Q_{r,i} < K$, l'évolution du système est envisageable dans le sens direct.

Si $Q_{r,i} > K$, l'évolution du système est envisageable dans le sens inverse.

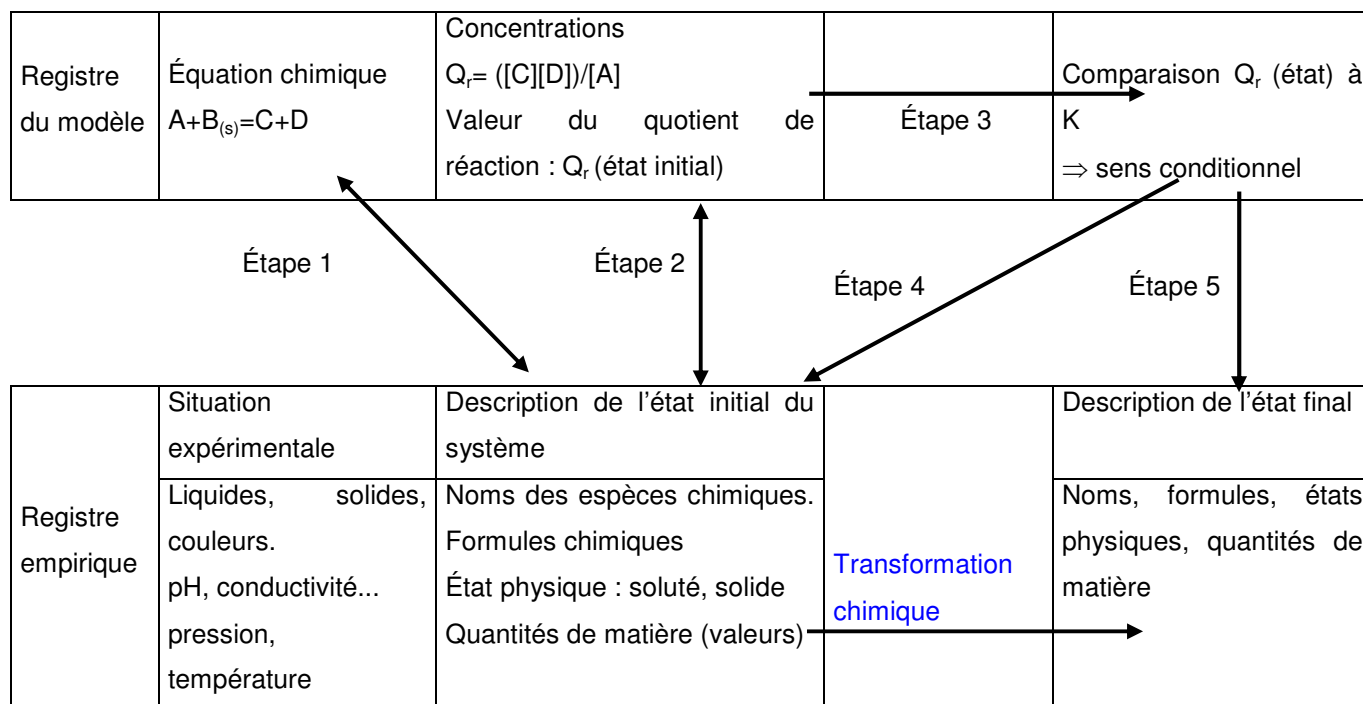
Dans cette formulation, tant que la composition de l'état initial du système est inconnue, la valeur du quotient de réaction est indéterminée et le critère d'évolution ne peut être mis en œuvre.

Comme nous l'avons vu (cf II-1.3), dans le programme de terminale S le critère d'évolution est présenté sous cette forme, comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre.

II-2.2.2.2) Fonctionnement du modèle thermodynamique

Pour chaque transformation étudiée mettant en jeu les espèces A, B, C, D (ou certaines d'entre elles), il faut tenir compte des valeurs des paramètres empiriques telles que les quantités de matière dans l'état considéré. Leur connaissance permet en consultant l'équation chimique d'envisager la possibilité des réactions chimiques (si C ou D est absent, pas de possibilité dans le sens inverse), puis d'initialiser le calcul du quotient de réaction et de mettre en œuvre le critère d'évolution. On peut donc ainsi prévoir ou expliquer le sens d'évolution du système. La caractérisation de l'état final dans les termes du modèle permet de constituer une « description seconde » (Martinand, 2002) du registre empirique, le tableau d'évolution ou tableau d'avancement. Le fonctionnement du modèle thermodynamique tel qu'il vient d'être rapidement décrit est résumé à la figure 4.

Figure 4
Fonctionnement du modèle thermodynamique



La première étape consiste à s'assurer que parmi les espèces initialement présentes certaines sont susceptibles de réagir, ce qui suppose de confronter l'équation chimique à la composition initiale du système. Par la suite nous l'appellerons confrontation composition équation.

La deuxième étape consiste à exprimer et calculer le quotient de réaction initial du système. Exprimer le quotient de réaction s'effectue en prenant connaissance des états physiques des espèces. Il faut consulter la composition du système en quantités de matière pour attribuer une valeur aux concentrations initiales des solutés. On écarte certaines données empiriques, les quantités de matière des solides, on ne retient que les données pertinentes, les quantités de matière des solutés, pour calculer les concentrations et le quotient de réaction. Par la suite nous appellerons cette étape, expression et calcul du quotient.

La troisième étape consiste à comparer le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre. Selon l'inégalité obtenue on en déduit le sens dans lequel la transformation chimique peut avoir lieu. À ce stade du raisonnement, c'est un sens conditionnel qu'on détermine, puisqu'on n'a pas encore fait la synthèse avec le résultat de la première étape. Nous appellerons cette étape sens conditionnel.

La quatrième étape consiste à vérifier que le sens d'évolution prévu est réalisable en confrontant les résultats de la première et de la troisième étape, ou bien en regardant la composition du système. C'est l'étape confrontation composition sens.

La cinquième étape consiste à déterminer la composition de l'état final, en écrivant que le quotient de réaction dans l'état final est égal à la constante d'équilibre, ce qui permet de calculer l'avancement final² et de compléter le tableau d'évolution du système. Il s'agit de l'étape calcul de la composition finale.

II-2.2.2.3) Limites du modèle thermodynamique

Comme nous venons de le voir, ce modèle permet une explication ou une prédiction du sens d'évolution du système grâce au critère d'évolution, et une nouvelle représentation de la transformation du système, le tableau d'avancement, après détermination de l'avancement final.

Cependant, il connaît des limites d'application. Par exemple, prenons le cas d'un système pour lequel dans l'état initial l'espèce solide B est absente alors que les trois solutés sont présents. La valeur initiale du quotient de réaction est calculée, si elle est supérieure à la constante d'équilibre, le critère prévoit une évolution dans le sens inverse. Si elle est inférieure à la constante d'équilibre, le critère d'évolution prévoit une évolution dans le sens direct qui s'avère impossible à réaliser puisqu'il n'y a pas d'espèce B pour réagir avec A. Un autre cas limite survient lorsque le solide B est effectivement présent initialement, mais en quantité insuffisante pour que le quotient de réaction devienne égal à la constante d'équilibre.

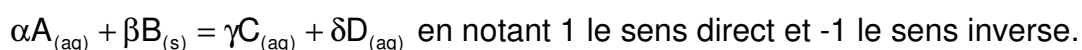
II-2.2.3) Structure et fonctions du modèle cinétique macroscopique

Dans l'approche cinétique macroscopique, on considère que l'équation chimique symbolise la réaction directe et la réaction inverse, et on s'intéresse aux vitesses de ces deux processus antagonistes. Ces vitesses ne sont déterminables que si chacun des processus inverses a lieu en l'absence de l'autre, ce qui peut se concevoir à l'instant initial, lorsqu'on part d'un système ne comportant que les « réactifs » ou que les « produits ». À des instants ultérieurs, les deux réactions inverses se produisent et en étudiant la concentration d'une espèce au cours du temps on ne peut en déduire qu'un comportement « global » dû aux deux processus inverses. À un instant

² Si l'avancement final calculé est supérieur à l'avancement maximal, cela signifie que le quotient de réaction ne peut être égal à la constante d'équilibre. Cela constitue une limite de fonctionnement du modèle que nous évoquons dans le paragraphe suivant.

quelconque on n'accède expérimentalement qu'à la vitesse de la transformation ou vitesse nette de réaction qui est la différence entre les deux vitesses précédemment évoquées. Selon que l'évolution a lieu dans le sens direct ou dans le sens inverse, la vitesse de la réaction directe est supérieure ou inférieure à la vitesse de la réaction inverse. Le fait qu'on puisse accéder par la mesure aux vitesses des réactions inverses à avancement nul autorise qu'on continue à parler de la vitesse de ces processus même lorsqu'il n'est plus possible³ d'accéder à leur valeur par les mesures.

La structure du modèle est donc la suivante :



v_1 vitesse de la réaction directe, v_{-1} vitesse de la réaction inverse.

Si le système évolue dans le sens direct alors $v_1 > v_{-1}$.

Si le système évolue dans le sens inverse alors $v_{-1} > v_1$.

Si le système est en équilibre chimique alors $v_{-1} = v_1$.

Il s'agit ici aussi d'un modèle logico-mathématique mais à la différence du précédent, il n'a aucun caractère prédictif, puisqu'on ne dispose pas de théorie générale sur les vitesses de réaction. La seule connaissance de l'équation ne permet pas de dire quelles sont les expressions des vitesses des réactions inverses, ni de prévoir laquelle est supérieure à l'autre pour un état donné du système.

Ce modèle n'a qu'un caractère explicatif. Lorsque le sens d'évolution est déterminé à l'aide du modèle thermodynamique, il est possible de dire laquelle des deux vitesses est supérieure à l'autre. Lorsque le système est parvenu à un état d'équilibre chimique, ce modèle permet d'expliquer pourquoi il n'y a plus aucune modification du système alors que toutes les espèces sont encore présentes : les deux processus antagonistes ayant lieu simultanément à vitesses égales, leurs effets se neutralisent. Dans le libellé du programme de terminale S, comme l'indique le tableau 1 (cf II-1.3), il n'est pas fait mention de la vitesse de la réaction directe et de celle de la réaction inverse.

II-2.2.4) Description et fonctions du modèle cinétique microscopique

Dans une modélisation microscopique on considère un système chimique comme un ensemble constitué d'un nombre considérable (de l'ordre du nombre d'Avogadro) d'entités chimiques de différentes natures, qui se heurtent sans cesse. Les collisions

³ Si le mécanisme est connu, il est possible de donner une expression de ces vitesses.

efficaces conduisent à la formation de nouvelles entités résultant de la recombinaison des entités primitives, par redistribution des électrons. Le terme entité, désigne un atome, un ion ou une molécule.

Dans le cas général de réactions non élémentaires, pour une équation du type $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ il n'est pas possible de dire quels sont les chocs efficaces, par exemple s'ils mettent en jeu une entité A et une entité B ou un nombre différent (pas plus de trois entités cependant), si un tel choc conduit directement à l'entité C et à l'entité D ou au contraire à des intermédiaires réactionnels. On peut simplement dire qu'au cours de chocs efficaces les entités changent de nature, et que, tant que le système évolue, les chocs efficaces conduisent globalement à la formation de C et D (si l'évolution a lieu dans le sens direct). Lorsque le système est en état d'équilibre chimique les fréquences des chocs efficaces de toute nature sont telles que la population de chaque espèce chimique est constante, puisqu'il n'y a plus d'évolution macroscopique.

Dans ce modèle, les substances chimiques sont représentées par des collections considérables d'entités (atomes, ions ou molécules) et on s'intéresse aux interactions entre particules, donnant lieu à des chocs qui, soit conduisent à de nouvelles entités soit ne les modifient pas. Ce modèle permet une représentation imagée, figurative des particules que mettent à profit les logiciels de simulation présentés aux élèves puisque les molécules y sont présentées comme des boules qui s'entrechoquent, lors de processus élémentaires (les seuls à pouvoir faire l'objet d'une simulation simple). La présentation de ces simulations permet de montrer qualitativement l'influence de la température et des concentrations sur les fréquences des chocs et des chocs efficaces. Ces simulations relient des paramètres macroscopiques à des « événements » microscopiques (chocs). Elles visualisent le caractère dynamique de l'état d'équilibre à l'échelle des particules, dynamique signifiant que les chocs efficaces continuent alors que les populations de chaque espèce sont constantes au cours du temps.

Ce modèle, dans le cas général, permet de fournir une explication essentiellement qualitative, il ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système.

Comme l'indique le tableau 1 (cf II-1.3) récapitulant les notions du contenu à enseigner et les commentaires associés, le programme de terminale S mentionne le modèle cinétique microscopique lorsqu'il est question de l'interprétation de la

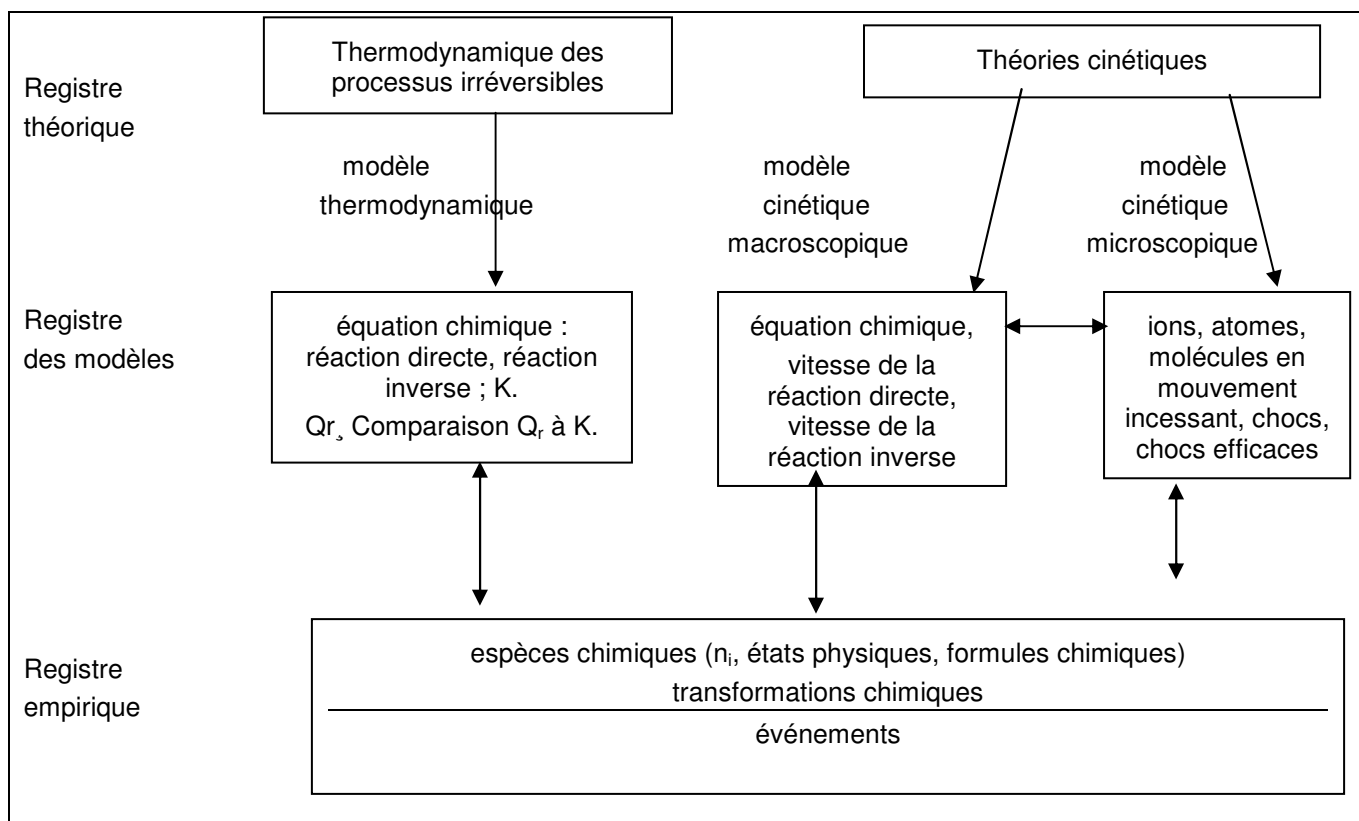
réaction chimique en termes de chocs efficaces, puis de l'état d'équilibre. Une visualisation à l'aide d'une simulation est suggérée.

II-2.2.4) Comparaison des trois modèles

Le diagramme suivant regroupe les trois registres, avec les principaux éléments appartenant au registre des modèles et au registre empirique.

Figure 5

Présentation des trois registres et des différents modèles



Les deux modèles macroscopiques comportent un élément commun l'équation de réaction à laquelle le modèle microscopique se réfère également. Dans le cas de réactions élémentaires, elle permet de dire entre quelles entités ont lieu les chocs efficaces, dans le cas général elle n'a pas d'utilité particulière. Les modèles macroscopiques sont de type logico-mathématique, alors que le modèle microscopique est imagé, figuratif. Le modèle thermodynamique donne lieu à des calculs numériques tandis que les modèles cinétiques donnent lieu à des raisonnements qualitatifs (dans le cadre du programme de terminale S).

Selon le regard que l'on porte sur le registre empirique, c'est-à-dire la question que l'on se pose ou 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

II-3 Discussion autour des trois thèmes

Nous venons de présenter deux façons d'analyser le programme : l'une sous l'angle du contrat didactique, l'autre sous l'angle de la modélisation. Nous allons maintenant croiser les deux regards, en reprenant les trois thèmes développés au paragraphe II-1.2. Nous discuterons comment ces trois thèmes sont présentés dans le programme, puis dans le document d'accompagnement.

II-3.1) Dans le programme

La discussion ci-après a pour but de faire la part entre les contenus clairement mentionnés et ceux qui sont implicites, entre ce qui figure dans le libellé du programme et ce qui en constitue un prolongement. Nous recherchons également une cohérence interne au programme de terminale, une cohérence avec le programme de la classe de seconde (puisque c'est dans cette classe que la réaction chimique est qualifiée de modèle de la transformation chimique), les changements par rapport au programme précédent lorsque les façons de faire sont très différentes.

II-3.1.1) Les transformations non totales

Les transformations non totales sont caractérisées par un avancement final inférieur à l'avancement maximal. Leur étude est l'occasion d'introduire le concept de réaction inverse dont il est également question pour affirmer le caractère dynamique de l'état d'équilibre. Cela conduit à modifier le modèle utilisé depuis la classe de seconde qui n'impliquait qu'une réaction chimique dans le sens de la transformation. Il convient pour mieux apprécier la nature des changements survenant en terminale de rappeler ce que les auteurs du programme ont écrit à ce propos.

II-3.1.1.1) Rappels du programme de seconde

En classe de seconde, l'introduction de la distinction entre transformation et réaction chimiques fait l'objet de recommandations précises. Dans les objectifs généraux du programme (BO août 1999, p.8), on peut lire « *le concept de la "réaction chimique" comme modèle de la transformation chimique d'un système repose sur une analyse* » dans laquelle la modélisation est considérée comme un « *travail*

d'élaboration d'une représentation abstraite simplifiée d'un phénomène ». L'introduction de la troisième partie du programme « les transformations de la matière » reprend ces préoccupations : « *L'enseignant fait bien la distinction entre la transformation subie par le système et la réaction chimique qui modélise cette transformation* » (BO août 1999, p.15). L'une des caractéristiques des modèles « *ses limites* » est rappelée pour signaler que la réaction chimique est un modèle macroscopique qui ne dit rien des processus microscopiques, dont rendent compte les mécanismes réactionnels non abordés en seconde, ni en terminale d'ailleurs. Le titre du paragraphe correspondant (III-2.1) du programme « *Modélisation de la transformation : réaction chimique* » est en accord avec ces considérations. Les commentaires qui accompagnent ce contenu proposent une progression détaillée et suggèrent une « *vérification expérimentale de la validité du modèle proposé* » (BO 1999). La réaction chimique apparaît clairement comme un modèle dont il importe de vérifier la pertinence par un retour au niveau expérimental.

Voyons comment la modification de ce modèle est abordée en classe de terminale lors de l'introduction des transformations non totales.

II-3.1.1.2) Modification du modèle

L'introduction de la notion de réaction inverse nécessaire pour rendre compte des transformations non totales constitue une modification majeure du modèle introduit en classe de seconde. Elle ne fait cependant pas l'objet de recommandation particulière comme les descriptions précédentes l'ont montré (cf II-1.3). Il n'est pas dit que la réaction inverse est une nouvelle notion dont l'introduction vient modifier le modèle proposé dans les classes antérieures. Il n'est pas fait appel aux termes de modèle ou de modélisation pour représenter les transformations chimiques non totales alors qu'une transformation est modélisée par deux réactions inverses ce qui ne peut qu'accroître la nécessité de spécifier leur différence de nature et de les distinguer. L'absence de recommandation ayant trait au statut de modèle des deux réactions inverses tranche avec ce qu'on peut lire dans le programme de la classe de seconde.

II-3.1.1.3) À propos de réaction inverse

Revenons au tableau 1 récapitulatif des contenus et compétences du paragraphe II-1.3. On peut remarquer que les termes utilisés dans le programme à propos du concept de réaction inverse sont variables. Les commentaires de la partie A

mentionnent la réaction directe et la réaction inverse, puis, dans la partie B, il n'est plus question de deux réactions ayant des sens inverses mais d'une seule réaction ayant lieu dans les deux sens. Et dans le cas de l'estérification-hydrolyse où les deux réactions inverses l'une de l'autre portent chacune un nom consacré par l'usage (partie D), on observe un retour à la mention de deux réactions en sens inverses.

Ces deux expressions, une réaction directe et une réaction inverse, ou bien la réaction ayant lieu dans les deux sens, ne sont pas équivalentes. En effet, comment concevoir qu'un même processus « la réaction » puisse avoir lieu dans un sens et dans le sens inverse simultanément ? Alors que s'il s'agit de deux processus distincts, ce paradoxe disparaît, la simultanéité des deux processus est envisageable.

II-3.1.1.4) Pour conclure provisoirement

Dans ce programme 2002, les transformations non totales sont caractérisées par un avancement final inférieur à l'avancement maximal et donc un taux d'avancement final inférieur à un. Cela constitue un critère objectif et plus rigoureux que celui qu'on pouvait rencontrer auparavant⁴.

Cependant, l'absence de référence à une modélisation des transformations non totales conjuguée au flou maintenu sur les termes « la réaction dans les deux sens » ou « les réactions inverses » nous conduit à dire que la modification du modèle n'est pas un enjeu explicite du programme.

II-3.1.2) L'état d'équilibre chimique d'un système

Nous rappelons ce qui était dit de l'équilibre chimique dans l'ancien programme. Ensuite, nous examinons la présentation de l'état d'équilibre chimique terme de l'évolution du système sous l'angle cinétique, puis sous l'angle thermodynamique. Comme l'analyse du savoir l'a rappelé, dans l'approche cinétique, l'état d'équilibre d'un système s'explique d'un point de vue macroscopique en considérant que la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse, et d'un point de vue microscopique en considérant que les fréquences des chocs efficaces sont telles que les populations de chaque type de particules sont constantes. Dans l'approche thermodynamique, le système est en état d'équilibre lorsque son quotient

⁴ Il n'était pas question de la composition du système, seule la valeur de la constante d'équilibre qui était comparée à 10^4 importait et décidait du caractère total ou non de la transformation, pour les phénomènes acido-basiques. On comparait les potentiels d'oxydoréduction standard des couples dans les cas d'oxydoréduction.

de réaction est égal à la constante d'équilibre, toutes les espèces étant présentes en quantités constantes au cours du temps.

II-3.1.2.1) L'équilibre chimique dans l'ancien programme

Dans l'ancien programme, l'expression « équilibre chimique » était polysémique. Elle désignait deux choses différentes, une évolution entre deux états et un état. On trouvait d'une part la compétence exigible « *Savoir qu'un équilibre chimique est une réaction limitée* » ce qui désignait la façon dont le système parvient à l'équilibre chimique, donc il était question de processus d'évolution (l'actuel programme dit que la transformation du système chimique n'est pas totale). On trouvait d'autre part la compétence exigible « *Savoir que l'équilibre chimique résulte de la coexistence de deux réactions opposées* » (BO, 1995, p.31) qui ne concernait plus une évolution entre deux états mais l'état d'équilibre chimique du système dans lequel deux réactions opposées ont lieu (à des vitesses égales), tout comme dans le cas de l'estérification hydrolyse. Il y avait donc une contradiction entre les deux compétences exigibles puisque l'équilibre chimique était une réaction limitée, puis résultait de deux réactions opposées. Ce n'est que dans les activités support relatives à la synthèse d'un ester utilisé en parfumerie, qu'il était explicitement question d'état d'équilibre « *détermination de l'état d'équilibre d'une réaction d'estérification et de la réaction inverse d'hydrolyse* » (BO, 1995, p.36).

Il en va tout autrement dans le programme actuel.

II-3.1.2.2) Approche cinétique de l'état d'équilibre chimique d'un système

Comme l'introduction de ce paragraphe (II-3.1.2) l'a rappelé, le savoir en cinétique comporte deux aspects, l'un macroscopique, l'autre microscopique. Les indications, contenus et commentaires figurant dans le programme font-ils une distinction claire entre ces deux aspects ?

Dès l'introduction du programme de chimie (B.O. n°4, 2001, p.76), l'intérêt de l'interprétation microscopique de l'état d'équilibre est affirmé, « *Un retour vers le microscopique permet de donner des éléments d'interprétation qualitative en termes d'état d'équilibre dynamique du système* ». Cet intérêt est décliné ensuite dans les commentaires du programme à la fin de la partie cinétique (paragraphe A-3) où une première approche qualitative de l'état d'équilibre chimique est annoncée comme possible : « *La réaction chimique se produit à l'occasion d'un choc efficace entre*

entités réactives ou produites. Les notions de réaction directe et inverse, de même que la notion d'équilibre, peuvent ainsi être dégagées de façon intuitive. » (p.97). Cette dernière citation appelle une remarque. Dans la première phrase, « la réaction chimique » apparaît comme un processus microscopique ayant lieu en une seule étape puisque résultant d'un choc efficace entre entités. Par contre, dans la deuxième phrase, le contexte ne permet pas de dire quelle est la nature de la réaction directe et celle de la réaction inverse, microscopique ou pas, en une seule étape ou pas. Rappelons que dans le programme la réaction chimique est un concept macroscopique et que la notion de réaction élémentaire (correspondant à un processus en une seule étape) ne figure pas.

Dans l'introduction de la partie B est affirmée à nouveau la possibilité d'interpréter l'état d'équilibre à l'échelle microscopique « *Un retour sur le niveau microscopique permet d'interpréter l'état final du système comme un état d'équilibre dynamique et non comme un état figé, comme la simple observation pourrait le suggérer* ». Ceci est repris dans les contenus du paragraphe B-1 par la phrase « *Interprétation à l'échelle microscopique de l'état d'équilibre en termes de cinétique : chocs efficaces entre entités réactives d'une part et entités produites d'autre part.* » sans compétence exigible associée, avec une proposition d'activité intitulée « *Modélisation d'un état d'équilibre dynamique à l'échelle microscopique* ». Il est donc explicitement annoncé que la notion de chocs efficaces caractérise l'échelle microscopique, sans que cela ne soit exigible des élèves.

Par contre l'interprétation cinétique macroscopique qui invoque l'égalité des vitesses des réactions inverses, n'est pas mentionnée. La seule phrase dans tout le programme où il est fait mention de vitesse dans le cadre de l'interprétation de l'état d'équilibre se trouve dans l'introduction générale (p.76) « *en général, un système évolue vers un état stable à l'échelle macroscopique; les réactifs et les produits y sont présents, et il y a passage incessant des entités réactives aux entités produites et inversement, avec la même vitesse.* ». Signalons aussi que le terme « entité » réservé au niveau microscopique⁵ est employé dans cette phrase à côté de considérations macroscopiques.

Dans les compétences exigibles du paragraphe B-2, on a vu que les élèves devaient « *savoir que l'état d'équilibre est dynamique* ». Compte tenu du fait qu'il n'y a pas de

⁵ cf glossaire figurant dans le document d'accompagnement de la classe de seconde. « *ce mot est utilisé dans le cadre d'une description à l'échelle atomique* »

compétence exigible à ce sujet dans le paragraphe B-1, qu'il n'est question de vitesse que dans l'introduction générale du programme et non pas dans son libellé, on peut se demander s'il est attendu que les élèves affirment simplement ce caractère dynamique ou bien qu'ils fassent référence aux chocs efficaces entre entités ou encore à l'égalité des vitesses des réactions inverses ?

A la lecture de ce qui précède, il apparaît que l'interprétation de l'état d'équilibre à l'échelle microscopique est privilégiée dans les contenus et que l'interprétation à l'échelle macroscopique en termes de vitesses des réactions inverses est omise.

II-3.1.2.3) Á propos de modélisation

Remarquons que les termes de modèle et modélisation ne sont utilisés qu'à deux reprises dans tout le programme de chimie de terminale (activités, contenus, compétences et commentaires compris) : l'un pour désigner le « *modèle microscopique* » permettant d'interpréter le rôle de la température et des concentrations sur la vitesse d'une transformation (introduction de la partie A), l'autre pour parler de « *la modélisation d'un état d'équilibre dynamique à l'échelle microscopique* » (paragraphe B-1).

II-3.1.2.4) Approche thermodynamique de l'état d'équilibre chimique d'un système

Dans le paragraphe entièrement consacré à l'état d'équilibre (B-2) le quotient de réaction associé à l'équation chimique est défini a priori. Puis à partir de mesures, il est montré que le quotient de réaction d'un système a la même valeur dans différents états d'équilibre à température donnée, valeur qui est la constante d'équilibre. Les commentaires définissent le quotient de réaction dans le cas d'un système homogène en solution aqueuse en introduisant pour les solutés un nombre sans dimension qui est le rapport de la concentration du soluté à la concentration de référence (l'activité du soluté en solution infiniment diluée sans que cela soit annoncé comme tel). Le cas des solides et du solvant (qui intervient dans les équations acido-basiques) est évoqué de façon indirecte puisqu'il est écrit que « *seules interviennent les concentrations des espèces dissoutes dans l'expression du quotient de réaction* ».

II-3.1.2.5) Pour conclure provisoirement

L'état d'équilibre chimique d'un système est présenté explicitement comme étant l'état final résultant de l'évolution du système. Il est caractérisé par la présence de toutes les espèces et la valeur du quotient de réaction, égale à la constante d'équilibre. L'interprétation de l'état d'équilibre en termes de cinétique microscopique est explicite mais non exigible des élèves. L'interprétation en termes de cinétique macroscopique, à savoir l'égalité des vitesses des réactions inverses, ne figure pas dans le programme.

II-3.1.3) Le critère d'évolution

Comme il a été dit précédemment, l'évolution des systèmes est explicitement décrite et il s'agit d'introduire un critère permettant de la prévoir. Le préambule du paragraphe C qui introduit le critère d'évolution spontanée commence par « *Tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre* » (B.O. n°4, 2001, p.99) pour ensuite développer les divers cas résultant de la comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre. L'exemple des systèmes hétérogènes pour lesquels on peut rencontrer des situations où le système ne peut parvenir à l'équilibre faute de solide en quantité suffisante n'est pas abordé.

Le programme est explicite, on ne peut parler du sens d'une transformation qu'en précisant le système étudié, sa composition dans l'état considéré. Le calcul du quotient de réaction du système dans cet état est effectué en référence à l'équation chimique. La comparaison du quotient calculé à la constante d'équilibre associée à l'équation permet de conclure sur le sens de la transformation du système : il doit se former des réactifs ou des produits, donc le système évolue en sens inverse ou en sens direct. On note là une évolution par rapport à ce qui était fait dans le programme précédent. Dans les commentaires du programme 1995, il était écrit : « *On précisera le sens d'une réaction acido-basique par la comparaison de deux couples HA_1/A_1^- et HA_2/A_2^- et en déterminant la constante K_R de la réaction (R)*

associée : $HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$, $K_R = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$. » (B.O. n°3, 1995) alors que dans

ceux de 2002 on peut lire au tout début des commentaires du paragraphe C consacrés au critère d'évolution « *la constante d'équilibre K ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système* » (B.O. n°4, 2001, p.100), ce qui résonne comme une critique de ce qui se faisait auparavant. Toujours à propos de la constante d'équilibre

dans l'ancien programme, on lisait « *montrer que la réaction de dosage est quantitative à l'aide de la constante d'équilibre* », ce qui a été remplacé par « *détermination du taux d'avancement final d'une réaction sur un exemple de titrage acido-basique* ». L'ancienne façon de faire ne nécessitait pas de définir un système, ni de connaître sa composition pour dire si le dosage correspondait à une transformation totale alors que, dorénavant, la composition du système est prise en compte et il s'agit de comparer l'avancement final obtenu à ce qu'il serait si la transformation était totale en calculant le taux d'avancement final.

II-3.1.4) Pour résumer

Ce programme fournit une démarche basée sur le critère d'évolution, valable dans la plupart des cas, qui permet d'expliquer et de prévoir une évolution ou une absence d'évolution pour la plupart des systèmes. Il fournit aussi un critère objectif, le taux d'avancement, permettant de décider du caractère total ou non d'une transformation. Il propose enfin une interprétation dynamique de l'état d'équilibre pour aller au-delà de la perception des phénomènes. Cependant, comme on l'a fait remarquer, les choix revendiqués par les auteurs du programme (modélisation, double regard macroscopique-microscopique) ne se retrouvent de façon claire ni dans le libellé des contenus ni dans les commentaires. La consultation d'articles écrits par les auteurs de programme à destination des enseignants⁶ conduit au même constat : les propositions montrent un écart avec les intentions affichées. Le choix de distinguer les faits du modèle (transformation réaction), a fait l'objet d'un article (Davous et al., 1999) à destination des enseignants pour la classe de seconde et n'apparaît plus dans un article (Davous et al., 2002) visant à approfondir certains points du programme de terminale, ou alors sous une forme qui peut prêter à confusion (« la réaction » ayant la signification de deux réactions inverses) dans un autre article introduisant une analogie (Davous et al., 2003a).

II-3.2) Examen du document d'accompagnement

Le document d'accompagnement du programme a été conçu pour proposer « *une mise en oeuvre pratique du programme, qui en explicite à la fois l'esprit général et en précise certaines intentions particulières* » (M.E.N., 2002, p.5) selon le président du groupe d'experts bien que « *la mise en oeuvre du programme (..) reste placée sous*

⁶ Dans le Bulletin de l'Union des Physiciens.

la responsabilité de l'enseignant et (..) la seule référence officielle est constituée par le programme ». Consulter ce document doit donc nous permettre de lever certaines des imprécisions qui ont été notées, bien que seul le programme puisse être considéré comme ayant un caractère réglementaire.

L'examen des activités et compléments proposés dans le document d'accompagnement est effectué pour répondre aux interrogations formulées dans la discussion précédente. Ceci nous amène aux questions suivantes : dans le document d'accompagnement,

- Est-il question de « la réaction dans les deux sens » ou de deux réactions inverses l'une de l'autre ?
- Est-il dit que l'introduction de la notion de réaction inverse constitue une modification du modèle utilisé jusque là ?
- Est-il question de l'égalité des vitesses des réactions inverses dans l'état d'équilibre chimique ?
- Est-il apporté certaines précisions à l'utilisation du critère d'évolution dans le cas des systèmes hétérogènes ?

II-3.2.1) Les réactions inverses

Dans le document d'accompagnement est-il question de « la réaction dans les deux sens » ou de deux réactions inverses l'une de l'autre ?

Dès l'introduction générale du document (p.5) il est écrit que l'absence d'évolution à l'échelle macroscopique dans un état d'équilibre chimique « *résulte d'une égalité entre deux processus opposés* ». Une précision est ensuite apportée dans la fiche « vocabulaire » (p.16), « *on peut préférer dire : deux réactions inverses l'une de l'autre associées à la transformation* » au lieu d'une seule, puisque « *le système est siège de deux réactions inverses* ».

Ensuite dans l'activité doc. B1, « *une transformation chimique n'est pas toujours totale – introduction de la notion d'équilibre chimique* » où la notion de réaction inverse est introduite, le premier objectif formulé indique qu'il s'agit de montrer « *qu'il existe une réaction en sens inverse* » (p.36). Au cours du descriptif de l'activité, la question est posée de l'existence de cette réaction inverse dans le cas d'une transformation acido-basique, une expérience permettant de conclure à la validité de cette proposition est décrite et la conclusion est ainsi énoncée « *Cette réaction est la réaction inverse de celle intervenant dans la première expérience.* » (p.39). L'interprétation qui suit est explicite « *Il a été vu précédemment qu'il existe deux*

réactions inverses l'une de l'autre. Ces deux réactions sont simultanées » et comporte l'écriture des équations de chacune des réactions inverses (avec le symbolisme de la flèche, puisque le signe « = » ne sera introduit qu'en conclusion de cette interprétation). On passe ensuite au cas d'une transformation d'oxydoréduction pour généraliser le propos, la même démarche visant à valider la proposition d'une réaction inverse est effectuée.

II-3.2.2) Modification du modèle de la transformation chimique

Est-il dit dans le document d'accompagnement que l'introduction de la notion de réaction inverse constitue une modification du modèle utilisé jusque là ?

Les commentaires et activités figurant dans le document d'accompagnement font effectivement référence à une modification du modèle utilisé jusque là pour représenter les transformations chimiques totales.

En effet, lors de l'explicitation des intentions des auteurs concernant les transformations totales, on peut lire (p. 33) « *L'interprétation correcte de l'état d'équilibre est déduite d'expériences montrant qu'une transformation est modélisée en fait par deux réactions simultanées, inverses l'une de l'autre.* ». L'activité doc. B1, propose une démarche de validation expérimentale de la notion de « réaction inverse », démarche du même type que celle qui figure de façon détaillée dans les commentaires du programme de la classe de seconde, ce qui conduit à modifier le modèle d'une réaction chimique associée à une transformation. Les objectifs de cette activité sont d'ailleurs parfaitement explicites et en accord avec les préoccupations affichées dans le programme de la classe de seconde. Il s'agit, dans cette activité, de distinguer « *trois niveaux de présentation, le niveau phénoménologique (celui de la transformation observée (...)), le niveau de modélisation (la réaction chimique associée à la transformation) et le niveau de symbolisation (l'écriture de l'équation de réaction)* » (p.36).

A cette modification du modèle correspond un changement dans l'écriture symbolique puisque le symbole flèche utilisé en seconde et première dans l'équation chimique est remplacé en terminale par le signe « = » ce que les auteurs justifient ainsi lorsqu'ils explicitent leurs intentions : « *Cette écriture conventionnelle n'a d'autre but que le rappel de la conservation des atomes et des charges, sans préjuger du sens spontané de la transformation. La transformation est orientée ; la réaction chimique ne l'est pas.* » (p.33). La dernière phrase peut surprendre dans la mesure où il est auparavant question de deux réactions inverses l'une de l'autre, chacune

ayant un sens bien défini, que signifie « *la réaction chimique n'est pas orientée* » ? À moins de comprendre qu'on parle en fait de l'équation chimique qui, du fait de la présence du signe « = », n'a pas d'orientation.

II-3.2.3) Modèle macroscopique de l'état d'équilibre chimique

Que dit le document d'accompagnement de l'égalité des vitesses des réactions inverses dans l'état d'équilibre chimique ?

Il est explicitement fait appel à l'égalité des vitesses des réactions inverses, ce qui n'était pas mentionné dans le libellé du programme et cela apparaît comme une interprétation distincte de l'interprétation microscopique.

En effet, dès l'introduction précédant l'activité doc. B1, les auteurs écrivent « *Dans l'état d'équilibre, les vitesses des réactions directe et inverse sont effectivement égales.* ». Dans l'activité elle-même, pour interpréter le fait que la transformation n'est pas totale, il est dit à nouveau à propos de l'état final, état d'équilibre chimique : « *On parle d'équilibre dynamique car il est toujours le siège des deux réactions inverses l'une de l'autre et simultanées qui s'effectuent à des vitesses égales* ». Ensuite ils ajoutent : « *Ceci peut être interprété au niveau microscopique à l'aide d'un modèle (se reporter au doc.A4 : «Zoom sur le microscopique»)* ». L'interprétation microscopique est donc bien distincte de l'explication en termes de vitesses. Mais les deux interprétations n'ont pas le même statut, l'interprétation microscopique se fait dans le cadre d'un modèle, ce qui n'est pas dit pour l'interprétation macroscopique en termes de vitesses, que cela soit ici ou ailleurs dans le programme.

II-3.2.4) Utilisation du critère d'évolution avec les systèmes hétérogènes

Le document d'accompagnement apporte-t-il certaines précisions à l'utilisation du critère d'évolution dans le cas des systèmes hétérogènes ?

Le document d'accompagnement comporte notamment deux activités « *introduction du critère d'évolution spontanée d'un système chimique* » (doc. C1) et « *critère d'évolution spontanée appliqué au cas où seuls les réactifs sont présents dans l'état initial du système* » (doc. C2). Dans la première, les seules situations proposées comportent initialement toutes les espèces dans le cas de transformations acido-basiques et d'oxydoréduction ; cependant il est précisé que « *le critère s'applique à*

tous les types de réaction⁷ que ce soit en présence de toutes les espèces chimiques (réactifs et produits) ou en présence de réactifs seuls. » Ce dernier cas fait l'objet de l'activité suivante (doc. C2). Deux exemples sont traités : un mélange hétérogène métal et solution aqueuse d'un cation métallique (Zn et Cu^{2+}) donnant lieu à une transformation totale et un mélange constitué par le métal et le cation métallique produits de la transformation précédente (Zn^{2+} et Cu) ne donnant lieu à aucune modification visible. Cette absence de modification s'explique puisque l'avancement à l'équilibre est « *très petit voisin de zéro* », « *Il suffit de très peu d'ions cuivre(II) formés pour que le système atteigne son état d'équilibre.* ». Ce dernier exemple constitue ce qu'on pourrait appeler une limite d'application du critère d'évolution dans la mesure où la valeur calculée de l'avancement à l'équilibre, $2 \cdot 10^{-39}$ mol, n'a aucune signification physique (valeur de la constante d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23}$ entités par mole). Les auteurs font une mise en garde en conclusion :

« Cas des systèmes hétérogènes

Signalons que dans le cas des systèmes hétérogènes, l'état d'équilibre n'est pas toujours atteint (par exemple lors de la réalisation en première scientifique de solution de chlorure de sodium par dissolution de chlorure de sodium dans l'eau). Le cas des systèmes hétérogènes n'est pas à développer avec les élèves. »

On peut s'étonner que l'exemple donné renvoie au programme de première et qu'il ne soit fait aucune allusion à certaines situations étudiées dans le cadre du programme de terminale. En effet l'exemple traité dans l'activité (doc.C2) concerne un système hétérogène qui peut très bien ne pas conduire à un état d'équilibre si la quantité initiale de métal est insuffisante par rapport à la quantité initiale de cation métallique.

Les enseignants doivent-ils considérer que de telles situations limites sont (ou ne sont pas) à traiter avec les élèves ?

II-3.2.5) Récapitulatif

Le tableau 2 (ci-après) récapitule de façon très succincte les diverses rubriques du programme où certaines notions du contenu sont mentionnées, ainsi que les passages du document d'accompagnement où elles apparaissent. En ce qui

⁷ il serait préférable de dire transformation, puisque c'est la composition initiale du système qui importe donc on s'intéresse à la transformation du système et non pas exclusivement au couple de réactions inverses qui la représente.

concerne les activités, il n'a été tenu compte que des termes employés dans la description de l'activité.

Les notions sont mentionnées en suivant l'ordre d'apparition dans l'une ou l'autre des quatre rubriques du programme.

Tableau 2

notion	rubriques du programme				document d'accompagnement
	activités	contenus	compétences	commentaires	
chocs efficaces		A-3, B-1		A- p.97	p.22, doc. A4
réaction inverse			D- 1	A- p.97	p.15, doc. A4, p.33, doc. B1
état d'équilibre	B-2, D-1	B-1, B-2	B-2, C-1, D-1	A- p.97 C- p.99 D- p.101	p.5, doc. A4, p.33, doc. B1
transformation non totale $x_f < x_{\max}$	B-1	B-1	B-1	B- p.99	p.33, doc. B1
équilibre dynamique	B-1		B-2	B- p.97	doc. A4, p.33, doc. B1
taux d'avancement final	D-1	B-1, B-2	B-1	B- p.99	p.33
quotient de réaction	B-2	B-2, C-1	B-2, C-1	B- p.97, p.99 C- p.100 D- p.102	p.34, doc. C1, doc. C2
constante d'équilibre	B-2	B-2, C-1	B-2	B- p.99, C- p.100 D- p.102	p.34, doc. C1, doc. C2
critère d'évolution	C-1	C-1	C-1	C- p.100 D- p.102	doc. C1, doc. C2
égalité vitesses des réactions inverses					p.33, doc. B1

La dernière colonne du tableau montre que toutes les notions examinées figurent dans le document d'accompagnement.

La lecture horizontale d'une ligne de ce tableau permet de voir dans quelles parties du programme et à l'occasion de quelle(s) rubrique(s) la notion est citée. La présentation adoptée permet de vérifier que la notion « égalité des vitesses des réactions inverses » n'apparaît pas dans le programme, conformément à ce qu'a montré la discussion précédente. De même, la notion « réaction inverse » n'apparaît que deux fois dans le programme, dans les commentaires de la première partie puis dans les compétences exigibles de la dernière partie, ce qui renvoie à la discussion précédente à propos de l'expression « la réaction dans les deux sens ».

La lecture verticale de la colonne compétences exigibles montre deux cases vides correspondant aux deux notions « égalité des vitesses des réactions inverses » et « chocs efficaces ». La discussion a d'ailleurs montré que cette première notion n'était pas citée dans les contenus au contraire de la seconde.

II-3.3) Pour conclure

Le libellé du programme comporte des implicites que le document d'accompagnement éclaire.

Une transformation non totale est représentée par deux réactions inverses ayant lieu simultanément, dont les vitesses deviennent égales lorsque le système atteint son état d'équilibre. L'interprétation microscopique de l'état d'équilibre en termes de chocs efficaces est bien distinguée de l'interprétation en termes d'égalité des vitesses qui est utilisée à plusieurs reprises.

En ce qui concerne le critère d'évolution, dont nous avons vu qu'il est bien développé dans le programme, le document d'accompagnement évoque deux limites d'application : avancement très faible et état d'équilibre non atteignable.

Cependant il subsiste une certaine indétermination quant au rôle des modèles : alors qu'il y a une modification profonde du modèle utilisé pour représenter les transformations chimiques jusque là totales, et qu'il paraît nécessaire de bien spécifier en quoi elle consiste, rien n'est explicité dans le programme lui-même. Le document d'accompagnement propose une démarche visant à modifier effectivement ce modèle. Il n'est pas explicitement signalé que des modèles différents permettent d'interpréter l'état d'équilibre chimique, ni souligné quand l'occasion se présente qu'un modèle connaît des limites d'application. Au travers du document d'accompagnement, l'utilisation de ces modèles apparaît bien comme un enjeu du programme bien que cela ne soit pas explicitement affirmé dans son libellé, alors qu'en classe de seconde l'originalité de la démarche initiée venait de cette affirmation.

Chapitre 3 : Raisonnements et difficultés d'apprentissage des élèves à propos de l'évolution des systèmes chimiques

Ce chapitre présente le volet de l'étude consacré aux élèves. Il s'agit d'identifier les difficultés que peuvent rencontrer les élèves dans cette partie du programme en référence à l'analyse du savoir présentée au chapitre précédent. La formulation des questions de recherche s'appuie également sur les résultats de recherches antérieures concernant les raisonnements des élèves. Les questions de recherche sont énoncées avant une présentation de la méthodologie adoptée, dans laquelle la structure des questionnaires à destination des élèves est décrite. L'analyse des réponses d'élèves aux questions posées durant trois années consécutives constitue le quatrième paragraphe de ce chapitre.

I- Raisonnements et difficultés des élèves connus par des recherches antérieures

I-1) Changements conceptuels nécessaires à la compréhension des transformations non totales

En France, jusqu'au début de la classe de terminale S, les élèves n'ont rencontré que des transformations totales, qui ont toujours lieu dans le sens direct. Lorsque les transformations non totales sont abordées, les élèves doivent effectuer une révision profonde de leurs conceptions sur les transformations chimiques. Van Driel et al. (1998) considèrent que les élèves doivent effectuer un double changement conceptuel : admettre qu'il peut exister a priori deux sens d'évolution pour un système, admettre qu'il existe des transformations incomplètes. Une expérimentation a été menée à grande échelle auprès d'élèves de niveau seconde par ces auteurs néerlandais. Elle comporte un guidage en deux étapes qui utilise des expériences qualitatives. Les élèves parviennent à envisager que des systèmes ayant la même

composition qualitative⁸ puissent avoir des sens d'évolution opposés et à accepter qu'une transformation peut ne pas être totale. Pour autant aucun élève ne parvient à trouver de lui-même une explication satisfaisante. Le modèle d'un état d'équilibre dynamique où les réactions ont lieu continuellement, simultanément et à la même vitesse, leur est alors proposé comme une réponse à l'absence de tout changement macroscopique observable.

Voyons maintenant quelles sont les idées alternatives des élèves et des étudiants à propos de l'évolution des systèmes chimiques et des états d'équilibre chimique, idées repérées par cette étude et par d'autres.

I-2) Idées alternatives

I-2.1) À propos de l'évolution des systèmes chimiques

Concernant l'évolution des systèmes chimiques, la plupart des recherches publiées recensent les modes de raisonnement d'élèves ou d'étudiants lors de l'évolution de systèmes initialement en état d'équilibre chimique et qui ont été perturbés. Peu d'études didactiques s'intéressent à l'évolution d'un système à partir d'un état initial quelconque.

I-2.1.1) Approche thermodynamique

I-2.1.1.1) Perturbations de systèmes en état d'équilibre chimique

Comme nous venons de le dire, beaucoup d'études s'intéressent aux mauvaises utilisations du principe de Le Chatelier. Notons qu'il ne s'agit d'ailleurs pas d'un principe (Solaz-Portales, 1993) mais de règles qualitatives ayant un champ d'application limité. Ce « principe » est inopérant par exemple lorsqu'on perturbe un système hétérogène en état d'équilibre par ajout isotherme d'un des constituants solides du système ; le quotient de réaction du système n'étant pas modifié, il n'y a pas d'évolution. L'erreur consistant en vertu de ce principe à prévoir néanmoins une évolution a été repérée à 76% chez des élèves israéliens de niveau terminale (Gorodetzky et Gussarsky, 1986), à 72% chez des élèves grecs de niveau terminale (Kousathana et Tsaparlis, 2002), à 73% chez des étudiants espagnols de première année d'université (Quilez-Pardo et Solaz-Portolès, 1995), à 61% chez des étudiants

⁸ Ces systèmes comportent toutes les espèces mises en jeu dans l'équation de réaction, en quantités différentes.

américains de première et deuxième année d'université (Voska et Heikkinen, 2000). Ce principe n'est pas plus efficace lorsqu'il s'agit de prévoir le sens d'évolution lors de l'ajout à température et volumes constants, d'une même quantité d'un réactif et d'un produit à un système gazeux initialement en équilibre. Kousathana et Tsaparlis (2002) rapportent que 50% des élèves interrogés ne parviennent pas à prévoir le sens d'évolution dans ce cas. Ils plaident pour l'enseignement d'un critère rigoureux, la comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre.

I-2.1.1.2) Évolution à partir d'un état initial quelconque

Quelques études portent sur la façon dont les élèves conçoivent l'évolution d'un système d'un état initial quelconque vers un état d'équilibre. Les articles consultés (Stavridou et Solomonidou, 2000 ; Niaz, 1995) n'expriment pas le critère d'évolution en termes de comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre, mais ils précisent qu'une méthode thermodynamique fondée sur l'expression de la loi d'action de masse a été enseignée. Dans l'étude conduite par Niaz (1995) au Venezuela, 22% seulement des étudiants interrogés ont pu prévoir le sens d'évolution (qui était le sens inverse) d'un système gazeux pour lequel étaient fournies la composition de l'état initial, l'équation chimique et la constante d'équilibre. L'idée de recourir au critère d'évolution pour faire une prévision ne semble pas plus répandue (moins de 15%) pour les élèves de filières scientifiques en troisième année de lycée, interrogés par Stavridou et Solomonidou (2000).

Au lieu de faire appel au critère d'évolution, les élèves ou les étudiants optent pour différentes stratégies : pour certains, le sens d'évolution est toujours le sens direct (Niaz, 1995). D'autres invoquent le principe de Le Chatelier alors que la situation initiale ne correspond pas à un état d'équilibre (Stavridou et Solomonidou, 2000). D'autres encore se fondent sur des différences de concentrations pour dire que le sens d'évolution est celui qui diminue la concentration la plus élevée, et ceci même s'il n'y a pas toutes les espèces chimiques pour le réaliser (Stavridou et Solomonidou, 2000).

I-2.1.2) Approche cinétique

Certaines études s'intéressent aux aspects cinétiques d'évolutions dont le sens est donné. Elles montrent que les élèves éprouvent des difficultés à prendre en compte correctement les deux réactions (directe et inverse) pendant la phase d'évolution du système. Beaucoup d'élèves considèrent que « *la vitesse de la réaction directe*

augmente au cours du temps tant que la réaction se produit », comme cela a été observé pour 78% des étudiants vénézuéliens interrogés par Niaz (1995) et pour 23% des élèves australiens de niveau terminale testés par Hackling et Garnett (1985). Pour d'autres la vitesse de la réaction inverse est nulle « *parce que la réaction a lieu de gauche à droite* » (Niaz, 1995).

Banerjee (1991) relève que la plupart des questions relatives à la vitesse des réactions au cours de l'évolution d'un système ne sont fondées théoriquement que pour des réactions élémentaires et ne concernent donc qu'un nombre limité de transformations chimiques. Il ajoute qu'il faut dire avec insistance que l'évolution d'un système est régie par la thermodynamique et non par la cinétique, sous peine de voir se développer des idées fausses chez les étudiants.

I-2.2) Représentations d'un état d'équilibre

D'après Van Driel et al. (1998), aucun élève ne parvient à expliquer spontanément pourquoi le système cesse d'évoluer alors que toutes les espèces sont encore présentes. L'explication du chimiste, deux réactions opposées et simultanées continuant à se produire à la même vitesse, va à l'encontre de la perception commune du concept d'équilibre (Gussarsky et Gorodetsky, 1990).

I-2.2.1) Conceptions statiques d'un état d'équilibre chimique

Lors d'une étude menée en Grande-Bretagne auprès d'élèves de niveau seconde, Maskill et Cachapuz (1989) montrent que le mot équilibre correspond de façon prédominante à un équilibre statique, avant (76%) et après enseignement (70%). Certains élèves évoquent une balance immobile. Gussarsky et Gorodetzky (1990) en Israël constatent que les conceptions statiques qu'ont des élèves de niveau terminale avant enseignement les empêchent de concevoir correctement le niveau microscopique, et qu'elles sortent renforcées par la façon d'enseigner le sujet. Selon une enquête menée en France auprès d'étudiants entrant à l'université (Cros et al., 1984) seulement 4% des étudiants de DEUG « *imaginent des collisions entre des molécules situées de part et d'autre du symbole $\rightleftharpoons$* ». Ceci est à rapprocher des constatations selon lesquelles les élèves conçoivent les espèces figurant de chaque côté de l'équation chimique comme séparées les unes des autres (Gorodetsky et Gussarsky, 1986 ; Chiu, Chou et Liu, 2002). Cette division en compartiments apparaît dans les dessins produits par des élèves grecs de terminale à qui on a demandé de représenter le milieu réactionnel à l'équilibre (Stavridou et Solomonidou, 2000). Les

élèves ne représentent pas les espèces chimiques (« réactifs » et « produits »⁹) dans une même région de l'espace. Ces dessins témoignent de la centration de ces élèves sur l'équation chimique au détriment de la situation empirique (Stavridou et Solomonidou, 2000), ils en viennent à projeter la structure du modèle (deux côtés de l'équation) sur la situation empirique (deux compartiments).

I-2.2.2) Idées des élèves relatives à la composition d'un état d'équilibre

Cette centration des élèves sur l'équation chimique au détriment des données empiriques se manifeste aussi quand on s'intéresse aux quantités ou aux concentrations des espèces présentes dans un état d'équilibre chimique.

Ainsi, Stavridou et Solomonidou (2000), Gorodetzky et Gussarsky (1986) rapportent des cas où les élèves considèrent que la composition dans l'état d'équilibre est identique ou proportionnelle à la stœchiométrie de l'équation chimique. Ceci peut expliquer que la moitié des élèves interrogés dans l'étude grecque (Stavridou et Solomonidou, 2000) considère qu'un système dont les quantités initiales sont dans les proportions stœchiométriques est à l'équilibre et ne doit pas évoluer.

Par ailleurs on peut associer à cette idée de compartiments ou de balance des erreurs du type « *à l'équilibre les concentrations des réactifs sont égales à la concentration du produit* », idée émise par 33% des élèves de niveau terminale interrogés aux Maldives (Hameed et al., 1993), ou bien « *à l'équilibre la concentration de NO est égale à la concentration de NOCl* » repérée à 53% dans l'étude précédente en réponse à un questionnaire relatif à un système en équilibre selon l'équation $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{g})$. Selon des auteurs australiens (Tyson et al., 1999) la conception « *les concentrations de toutes les espèces sont égales à l'équilibre* » fait partie des idées fausses les plus souvent relevées.

I-2.2.3) Difficultés des élèves à propos du caractère dynamique d'un état d'équilibre chimique

D'autres études indiquent que lorsque les élèves ou les étudiants ont une représentation dynamique des états d'équilibre, la simultanéité des deux réactions inverses n'est pas comprise par tous.

⁹ Dans tout ce chapitre le terme « réactifs » désigne des espèces situées à gauche du signe « = » dans l'équation chimique, le terme « produits » des espèces situées à droite.

Il peut s'agir d'une difficulté à concevoir la simultanéité ce qui conduit à une conception pendulaire des états d'équilibre chimique « *la réaction oscille entre les réactifs et le produit* » pour 70% des élèves de niveau terminale interrogés par Hameed et al. (1993). Cette conception a aussi été signalée à propos de l'évolution du système vers l'état d'équilibre par Bergquist et Heikkinen (1990) chez des lycéens, et par Barlet et Plouin (1994) chez des étudiants de deuxième année d'université. Pedrosa et Dias (2000) soulignent qu'il est essentiel de parler de deux réactions, l'imprécision sur le nombre lorsqu'on évoque « la » réaction contredit l'idée clé de deux réactions simultanées.

D'autres élèves, de niveau seconde, éprouvent des difficultés à imaginer que les réactions ont lieu dans un même espace, ils pensent que l'une des réactions a lieu à l'intérieur du tube à essai tandis que l'autre réaction a lieu à la périphérie (Van Driel et al., 1998).

II- Questions de recherche

Caractériser les raisonnements des élèves et leurs difficultés ne peut s'effectuer sans cadre d'analyse. Les axes de recherche sont issus pour une part de l'analyse de contenu qui a été effectuée, d'autre part de résultats d'études antérieures ayant révélé l'existence de difficultés.

L'analyse du programme a mis en évidence des changements importants par rapport aux classes précédentes. Avant la classe de terminale la question de la prévision du sens d'évolution du système ne se pose pas, ce sens correspond à celui de la flèche de l'équation chimique. En terminale, cette flèche est remplacée par le signe « = » et la composition initiale des systèmes étudiés peut être telle que le sens est direct ou inverse. L'utilisation du critère d'évolution s'avère déterminante. Une première direction de recherche consiste à déterminer si les élèves mettent en œuvre le modèle thermodynamique pour expliquer ou prévoir l'évolution d'un système chimique dans des situations variées. L'analyse épistémologique ayant souligné les rôles différents de l'équation chimique et du critère d'évolution au sein du modèle thermodynamique, nous cherchons à déterminer si les élèves utilisent à bon escient l'un ou l'autre de ces deux éléments. Il s'agit de tester si les élèves arrêtent leur raisonnement à l'étape 1 (confrontation composition équation) du

fonctionnement du modèle thermodynamique (cf figure 4 chapitre 2) lorsque cela est pertinent et s'ils poursuivent leur raisonnement dans les autres cas.

Ceci conduit à une première série de questions de recherche concernant la mise en œuvre du modèle thermodynamique.

1) Comment les élèves expliquent-ils ou prévoient-ils l'évolution d'un système chimique (ou une absence d'évolution) ?

1.1) Vérifient-ils que les espèces présentes peuvent effectivement réagir ensemble ? (étape 1)

1.2) Les élèves font-ils appel au critère d'évolution pour expliquer une transformation décrite ? (étapes 1,2,3,4)

1.3) Les élèves font-ils appel au critère d'évolution pour expliquer qu'un système n'évolue pas ? (étapes 1,2,3,4)

1.4) Les élèves font-ils appel au critère d'évolution pour prévoir le sens d'une transformation ? (étapes 1,2,3,4)

1.5) De manière plus spécifique, les élèves utilisent-ils le critère d'évolution de façon qualitative (sans conduire de calculs explicites) ?

Dans le cas où les élèves n'utiliseraient pas le critère d'évolution pour prévoir ou expliquer une évolution, certaines difficultés relevées lors d'études antérieures sont susceptibles de se manifester. Par exemple considérer que l'évolution a toujours lieu dans le sens direct, ou bien prévoir une absence d'évolution dans le cas où les quantités initiales sont proportionnelles aux nombres stoechiométriques. La seconde série de questions concerne donc la recherche de raisonnements alternatifs.

2) Les élèves utilisent-ils pour prévoir ou expliquer le sens d'évolution d'un système des raisonnements qui ne font pas intervenir le quotient de réaction ?

2.1) Certains élèves pensent-ils que le sens d'évolution d'un système chimique est toujours le sens direct ?

2.2) Dans le cas où tous les nombres stoechiométriques sont égaux à un, certains élèves considèrent-ils que l'égalité des quantités de matière, dans l'état initial, des espèces chimiques situées de part et d'autre du signe « = » implique une absence de transformation ?

2.3) Font-ils appel à la valeur de la constante d'équilibre pour justifier le sens de la transformation ? (Raisonnement ancien programme)

L'analyse épistémologique du savoir à enseigner et certaines idées alternatives repérées par des recherches antérieures, conduisent à penser que des élèves peuvent avoir des difficultés à distinguer le registre des modèles et le registre empirique. La distinction entre le registre des modèles et le registre empirique trouve une nouvelle pertinence en classe de terminale. En effet la transformation chimique est modélisée par deux réactions chimiques inverses, ce qui réactive la nécessité de distinguer transformation et réactions chimiques.

Une autre façon d'aborder la distinction entre les deux registres consiste à proposer un cas où la prévision d'évolution d'un système issue de l'application du critère d'évolution n'est pas cohérente avec les données empiriques (cas limite évoqué dans le chapitre 2). On teste alors les étapes 3 et 4 du fonctionnement du modèle thermodynamique, étapes intitulées « sens conditionnel » et « confrontation espèces sens ». Si les élèves échouent dans l'étape 4 cela indique qu'ils n'imaginent pas que le sens déterminé puisse être conditionnel. S'ils réussissent cela signifie qu'ils se sont posé la question de la validité de cette prévision.

Il est aussi possible d'imaginer que certaines difficultés liées à la démarche de modélisation vont se présenter aux élèves. Devoir écarter les solides dans le calcul du quotient de réaction peut constituer une difficulté, dans la mesure où cela ne se rattache à aucune raison explicable aux élèves. Certes, parler de concentration n'a de sens que pour un soluté, mais on pourrait imaginer qu'une autre grandeur caractérisant la quantité de solide intervienne dans le quotient de réaction. Il s'agit typiquement de déterminer si les élèves appliquent correctement le « code de modélisation » dont il a été fait mention lors de la description du modèle thermodynamique. On teste cette fois l'étape 2 du fonctionnement du modèle thermodynamique (l'étape expression et calcul du quotient de réaction) qui met en jeu une relation entre le registre empirique et le registre du modèle.

La troisième série de questions s'intéresse aux relations faites par les élèves entre le registre empirique et le registre des modèles.

3) Les élèves distinguent-ils modèles et registre empirique ?

3.1) Les élèves font-ils la différence entre une transformation chimique et les réactions chimiques qui permettent de la modéliser ?

3.2) Les élèves vérifient-ils qu'un sens d'évolution prévu par l'application du critère est cohérent avec la situation empirique initiale ?

3.3) Dans l'expression du quotient de réaction, respectent-ils la non prise en compte des solides, que ceux-ci soient présents ou non dans le système ?

Enfin l'analyse épistémologique a montré l'existence de trois modèles différents pour le même registre empirique. L'arrêt de l'évolution d'un système (parvenu à l'état d'équilibre chimique) peut s'expliquer à l'aide du modèle thermodynamique. L'interprétation de l'état d'équilibre peut s'effectuer selon deux modèles cinétiques, macroscopique ou microscopique et s'oppose à la perception de la situation, caractéristique du registre empirique. Nous cherchons à savoir si les élèves se sont approprié ces modèles, s'ils utilisent préférentiellement l'un ou l'autre des trois modèles. D'où la quatrième question de recherche.

4) Comment les élèves expliquent-ils l'arrêt d'une transformation chimique ? Font-ils appel aux modèles cinétiques ou au modèle thermodynamique ?

Signalons à titre de remarque que nous ne cherchons pas à vérifier le bon déroulement de l'étape 5 du fonctionnement du modèle thermodynamique, l'étape calcul de la composition finale, pour ne pas alourdir les questions posées aux élèves. Pour répondre à ces questions, des questionnaires à destination des élèves ont été élaborés.

III- Méthodologie

L'élaboration des questionnaires s'est effectuée durant trois années consécutives, 2003, 2004 et 2005. Chaque année correspond à une vague de passation de questionnaires. L'analyse des réponses au questionnaire 2003 a eu des répercussions sur le questionnaire 2004 qui a subi des modifications par rapport au premier ; de même le questionnaire 2005 a subi quelques modifications à la suite de l'analyse des réponses au questionnaire 2004.

III-1) Construction des questionnaires

III-1.1) Première vague : 2003

En 2003 trois questionnaires A, B, C ont été élaborés. Chacun comporte deux situations différentes, à propos desquelles plusieurs questions ouvertes avec demande de justification sont posées.

III-1.1.1) Forme des énoncés

Toutes les situations présentées aux élèves possèdent des caractéristiques communes : on donne l'équation chimique utile avec la constante d'équilibre associée en premier lieu, avant la description du mélange étudié et avant la question à laquelle il est demandé de répondre.

Certains énoncés donnent l'état initial et l'état final d'un système homogène ; les questions portent sur la transformation, son caractère prévisible et la raison de son arrêt (questions A1 et B1). D'autres énoncés indiquent les constituants d'un système homogène ou hétérogène et on demande si la composition du mélange est susceptible de changer. Différents cas sont proposés, présence de toutes les espèces chimiques, absence d'un soluté, absence d'un solide, absence de deux solutés. Le cas de l'absence d'une seule parmi les quatre espèces figurant dans l'équation de réaction est directement inspiré de l'enquête effectuée par Stavridou et Solomonidou (2000). Le choix des équations chimiques acido-basiques a été dicté par la valeur de la constante d'équilibre qui devait être assez petite. Les équations d'oxydoréduction ont été choisies parmi celles proposées dans le programme ou dans le document d'accompagnement.

Aucun énoncé ne mentionne le quotient de réaction, ni le critère d'évolution.

Les énoncés sont en annexe 2 (p.253 à 257).

III-1.1.2) Contenu des énoncés

Parmi les onze énoncés proposés en 2003, seuls deux ne concernent pas l'application du critère d'évolution.

Dans l'un on tente de cerner comment les élèves caractérisent une transformation chimique. Il leur est demandé de dire quelle transformation chimique a eu lieu, la composition des états initial et final d'un système homogène étant fournie. Dans l'autre on cherche à voir si les élèves ont bien conscience du rôle de l'équation chimique, puisqu'il est demandé si un système composé de deux espèces acides, situées de part et d'autre du signe « = » de l'équation, est susceptible de voir sa composition varier.

Dans les neuf autres énoncés une mise en œuvre du critère d'évolution est attendue :

- pour expliquer l'évolution d'un système homogène, la composition des états initial et final étant donnée ;

- pour expliquer l'arrêt de la transformation d'un système homogène, la composition des états initial et final étant donnée ;
- pour expliquer pourquoi un système hétérogène où toutes les espèces sont présentes n'évolue pas ;
- pour prévoir ce qu'on observerait dans le cas d'une présence de toutes les espèces, la constante d'équilibre très grande ;
- pour prévoir si la composition d'un système peut évoluer ou non dans différents cas de mélange :
 - présence de toutes les espèces dans les proportions stœchiométriques,
 - absence d'un « produit » soluté,
 - présence de toutes les espèces d'un système hétérogène,
 - absence d'un « produit » solide.

Ce dernier cas où l'application du critère d'évolution pose problème, constitue une situation à la limite du programme compte tenu des remarques figurant dans le document d'accompagnement (voir chapitre 2). Le cas d'un soluté absent ne présente pas ce caractère limite puisque la prévision issue de l'application du critère est compatible avec la composition initiale du système au contraire de l'exemple précédent.

Dans le tableau 3 sont présentées la nature des questions posées aux élèves et les principales caractéristiques du système étudié dans chaque énoncé. Dans la dernière colonne la mention critère indique qu'on attendait que le critère d'évolution soit mis en œuvre pour répondre.

Tableau 3 : Énoncés présentés en 2003

question	Caractéristiques du système	Nature question	2003
A1a, B1a	Homogène, toutes espèces présentes, (états initial et final donnés)	Décrire transformation chimique	
A1b, B1b	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Expliquer une transformation	critère
A1c, B1c	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Expliquer arrêt transformation	critère
B2a	Hétérogène, produit soluté absent	Demande si changement composition	critère
B2b	Hétérogène, toutes espèces présentes	Demande si changement composition	critère
B2c	Hétérogène, produit solide absent	Demande si changement composition	critère
C1	Hétérogène, toutes espèces présentes, deux sens possibles décrits	sens évolution à déterminer parmi deux décrits	critère
C2a	Hétérogène, toutes espèces présentes, absence d'évolution annoncée	Expliquer absence évolution annoncée	critère
A2a	Homogène, toutes espèces présentes en quantités égales	Demande si changement composition	critère
A2b	Homogène, un produit absent	Demande si changement composition	critère
A2c	Homogène, deux acides en présence	Demande si changement composition	

La constante d'équilibre est donnée dans tous les énoncés.

III-1.2) Deuxième vague : 2004

A la suite de l'analyse des réponses aux questions posées en 2003, plusieurs changements ont été effectués.

Certains concernent la forme des énoncés, et se traduisent par une reformulation de la question. Dans le cas de l'énoncé où la constante d'équilibre était très grande, cette fois la constante est très petite pour étudier l'influence de cette valeur sur certains types de réponses.

Un changement plus important est apporté avec l'ajout d'énoncés dans lesquels la constante d'équilibre n'est pas fournie ; il est demandé de choisir entre trois réponses et d'apporter une justification. Il y a plusieurs raisons à cela :

- ne pas suggérer l'appel au critère d'évolution pour décompter les élèves qui y pensent,
- voir s'ils sont conscients du rôle de ce critère et savent l'utiliser à bon escient,
- susciter des raisonnements qualitatifs mettant en jeu le quotient de réaction,
- provoquer l'émergence de raisonnements autres que ceux faisant appel au quotient de réaction.

Il s'agit dans les différentes situations proposées d'un système hétérogène, l'équation chimique met en jeu deux couples oxydant réducteur (cation-métal).

Les quatre cas proposés sont les suivants :

- ❖ les deux cations présents, les deux métaux absents
- ❖ le métal « produit » absent
- ❖ toutes les espèces présentes
- ❖ le cation et le métal « réactifs » absents.

On demande si la composition du mélange peut changer et on propose trois choix :

- ❖ Oui, comment ?
- ❖ Non, pourquoi ?
- ❖ On ne peut pas savoir, pourquoi ?

Le deuxième cas correspond à une question à la limite du programme.

La question demandant de caractériser une transformation ayant suscité trop de réponses portant sur la nature (acido-basique) de la transformation, la forme en a été complètement modifiée. Il est demandé aux élèves d'effectuer un choix parmi quatre propositions. Trois des phrases proposées sont proches de réponses d'élèves obtenues dans l'enquête 2003, la quatrième est une réponse jugée correcte.

Le tableau 4 regroupe les caractéristiques principales des quinze énoncés proposés en 2004. Le sigle Cr dans la dernière colonne indique que l'utilisation du critère d'évolution est attendue.

Chaque énoncé est repéré d'abord par une lettre grecque, entre parenthèses figure la lettre majuscule du questionnaire dans lequel il était placé. Certains énoncés appartenaient à deux questionnaires différents. Quatre questionnaires D, E, F, G ont été utilisés. Ils figurent en annexe 2 (p.258 à 265).

Tableau 4 : Énoncés présentés en 2004

question	Caractéristiques du système	Nature question	2004
$\alpha 1a$ (D, E)	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Caractériser une transformation	
$\gamma 3c$ (F)	Homogène, deux acides en présence	Demande si changement composition	
$\beta 1a$ (E, G)	Hétérogène deux oxydants en présence ; pas K	Demande si changement composition	
$\beta 1b$ (E, G)	Hétérogène, 3 espèces sur 4 présentes, pas K	Demande si changement composition	Cr
$\beta 1c$ (E, G)	Hétérogène, 4 espèces sur 4 présentes, pas K	Demande si changement composition	Cr
$\beta 1d$ (E, G)	Hétérogène, 2 espèces (les « produits ») présentes, pas K	Demande si changement composition	Cr
$\alpha 1b$ (D, E)	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Expliquer une transformation	Cr
$\alpha 1c$ (D, E)	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Raison arrêt transformation (reformulée)	Cr
$\alpha 2a$ (D, G)	Hétérogène, produit soluté absent	Demande si changement composition	Cr
$\alpha 2b$ (D, G)	Hétérogène, toutes espèces présentes	Demande si changement composition	Cr
$\alpha 2c$ (D, G)	Hétérogène, produit solide absent	Demande si changement composition	Cr
$\gamma 1$ (F)	Hétérogène, toutes espèces présentes, deux sens possibles décrits	sens évolution à déterminer parmi deux décrits	Cr
$\gamma 2$ (F)	Hétérogène toutes espèces présentes, absence d'évolution annoncée	Expliquer absence évolution annoncée	Cr
$\gamma 3a$ (F)	Homogène, toutes espèces présentes en quantités égales	Demande si changement composition	Cr
$\gamma 3b$ (F)	Homogène, un produit absent	Demande si changement composition	Cr

La constante d'équilibre est donnée sauf dans les cas où figure la mention « pas K ».

III-1.3) Troisième vague : 2005

Dans les questionnaires 2005, l'énoncé demandant de caractériser une transformation a été supprimé. Pour celui demandant d'expliquer l'arrêt d'une transformation, la formulation adoptée en 2003 a été reprise, les résultats ayant été assez différents entre 2003 et 2004.

Dans les énoncés où la constante d'équilibre n'est pas fournie, le troisième choix de réponse devient : on ne peut pas prévoir, pourquoi ?

Les énoncés n'ont pas été regroupés pour constituer les questionnaires de la même façon qu'en 2004 parce qu'il nous avait semblé au vu du nombre d'absence de réponses à la dernière question que certains questionnaires s'avéraient un peu plus longs que d'autres. Cela nous a conduit à trois nouveaux questionnaires H, I, J, les quatorze énoncés sont alors repérés par leur appartenance à un questionnaire (annexe 2 p.266 à 271).

Tableau 5 : Énoncés présentés en 2005

question	Caractéristiques du système	Nature question	2005
I1c	Homogène, deux acides en présence	Demande si changement composition	
H1a	Hétérogène deux oxydants en présence ; pas K	Demande si changement composition	
H1b	Hétérogène, 3 espèces sur 4 présentes, pas K	Demande si changement composition	Cr
H1c	Hétérogène, 4 espèces sur 4 présentes, pas K	Demande si changement composition	Cr
H1d	Hétérogène, 2 espèces (les « produits ») présentes, pas K	Demande si changement composition	Cr
H2a	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Expliquer une transformation	Cr
H2b	Homogène, toutes espèces présentes (états initial et final donnés)	Raison arrêt transformation (reformulée)	Cr
J1a	Hétérogène, produit soluté absent	Demande si changement composition	Cr
J1b	Hétérogène, toutes espèces présentes	Demande si changement composition	Cr
J1c	Hétérogène, produit solide absent	Demande si changement composition	Cr
J2	Hétérogène, toutes espèces présentes, deux sens possibles décrits	sens évolution à déterminer parmi deux décrits	Cr
I2	Hétérogène toutes espèces présentes, absence d'évolution annoncée	Expliquer absence évolution annoncée	Cr
I1a	Homogène, toutes espèces présentes en quantités égales	Demande si changement composition	Cr
I1b	Homogène, un produit absent	Demande si changement composition	Cr

La constante d'équilibre est donnée sauf dans les cas où figure la mention « pas K ».

III-2) Passation des questionnaires

Les questionnaires ont été soumis à des élèves de terminale S de lycées situés dans différentes académies, après enseignement des parties B et C du programme de chimie, aux printemps 2003, 2004 et 2005. Dans chaque classe deux questionnaires ont été distribués : chaque élève était entouré de deux voisins immédiats ayant un questionnaire différent du sien. Le professeur a lu une feuille de consignes préalablement à la passation, en indiquant qu'il s'agissait d'une enquête dans laquelle on recherchait la façon de penser des élèves, qu'ils étaient conviés à s'expliquer en détail, que la calculatrice était autorisée, qu'ils disposaient de trente minutes.

En 2003 les élèves appartenaient à cinq classes situées dans quatre lycées appartenant à trois académies différentes. L'enseignement était assuré par quatre enseignants différents.

Tableau 6 : Répartition des élèves par questionnaire en 2003

Questionnaire 2003	A	B	C
Académies	3	2	2
Départements	4	2	2
lycées	4	2	2
classes	4	3	2
élèves	55	47	32

En 2004, la population d'élèves testés était plus nombreuse. L'enseignement était assuré par neuf enseignants différents.

Tableau 7 : Répartition des élèves par questionnaire en 2004

Questionnaire 2004	$\alpha 1$ (D et E)	$\alpha 2$ (D et G)	F	$\beta 1$ (E et G)
Académies	5	3	5	5
départements	5	4	5	6
lycées	6	4	6	6
classes	8	7	8	8
élèves	107	75	85	94

$\alpha 1$ désigne une série de trois questions figurant dans les questionnaires D et E, $\alpha 2$ désigne une série de trois questions figurant dans les questionnaires D et G, tandis que $\beta 1$ désigne une série de quatre questions figurant dans les questionnaires E et G.

En 2005 une nouvelle population a été testée avec les mêmes consignes lues par les quatorze enseignants qui ont participé.

Tableau 8 : Répartition des élèves par questionnaire en 2005

Questionnaire 2005	H	I	J
Académies	4	4	5
départements	5	6	5
lycées	8	8	7
classes	10	8	10
élèves	141	102	144

Comme nous le verrons par la suite, il semble que la population d'élèves interrogés en 2004 soit d'un niveau moyen un peu plus faible¹⁰ que celles testées les deux autres années.

¹⁰ C'était également l'avis des enseignants en charge de ces classes.

III-3) Méthode d'analyse des réponses

Les réponses d'élèves sont repérées par la lettre du questionnaire auquel ils ont répondu suivi d'un numéro d'ordre.

Les questions posées aux élèves peuvent être regroupées en deux séries. La première concerne les énoncés où le critère d'évolution n'a pas lieu d'être utilisé, et où l'on cherche à vérifier si les élèves comprennent le rôle de l'équation chimique, et leur compréhension du terme transformation. La deuxième série regroupe la grande majorité des questions qui demandent de prévoir ou d'expliquer une évolution ou une absence d'évolution ; les réponses devraient faire appel au critère d'évolution.

Pour la première série d'énoncés il n'est pas possible de proposer une catégorisation commune des réponses des élèves dans la mesure où les questions n'ont pas de point commun. La catégorisation propre à chaque question sera indiquée lors de la présentation des résultats.

Pour la deuxième série d'énoncés où le critère d'évolution peut être utilisé, les réponses sont classées en deux grandes catégories (mise en œuvre du critère ou pas de mise en œuvre), elles-mêmes divisées en sous-catégories. Les réponses faisant intervenir le critère sont classées selon que le quotient de réaction est exact ou faux ; lorsque le quotient est exact, on a distingué les réponses comportant une conclusion exacte et les autres. Ensuite il s'agit de distinguer les causes d'erreur dans la valeur du quotient. On attend une erreur consistant à introduire la concentration d'un solide dans l'expression du quotient de réaction ; cette erreur apparaît comme une modification de la définition du quotient, et fait l'objet d'une sous-catégorie : « modification du quotient ». Un certain nombre d'élèves modifie aussi l'expression littérale du quotient dans le cas de systèmes pour lesquels un soluté est absent. Au lieu d'écrire que sa concentration est nulle, ils enlèvent cette concentration de l'expression du quotient ce qui revient également à une modification de la définition du quotient. Cette dernière erreur, inattendue a priori et ayant émergé de l'examen des données, est classée également dans la catégorie « modification du quotient ». Lorsque l'expression littérale du quotient est exacte, mais pas la valeur numérique cela conduit à une sous-catégorie intitulée calcul faux.

Dans la catégorie « pas critère », sont regroupées les réponses qui ne mettent pas en application le critère d'évolution, qui expriment un raisonnement alternatif à son

utilisation. Les raisonnements alternatifs attendus sont les suivants : une absence d'évolution due à des quantités égales (dans les questions où les quantités initiales sont égales), un sens d'évolution fondé sur la valeur de la constante d'équilibre (dans les énoncés où la constante d'équilibre est très grande ou très petite), un sens d'évolution (le sens direct) fondé sur l'équation chimique. D'autres sous-catégories apparaissent selon la spécificité des questions.

Tableau 9 : Catégories et sous-catégories de réponses

Catégories	Sous-catégories	code
critère	quotient de réaction et conclusion exacts	QECE
	quotient exact et conclusion inexacte ou absente	QECF
	modification de l'expression du quotient	MQr
	erreur dans le calcul du quotient	CaF
pas critère	le sens d'évolution est le sens direct de l'équation chimique	Equation
	Sens d'évolution fondé sur la valeur de la constante d'équilibre	K
	Absence d'évolution due à des quantités égales	Même quantité

IV- Résultats et discussion

Dans cette partie l'analyse des réponses d'élèves est présentée avec un rappel des catégories de réponses, des exemples de réponses d'élèves¹¹ et une comparaison entre les différentes années.

Ces analyses sont présentées par question de recherche.

IV-1) Mise en œuvre du modèle thermodynamique

Dans ce paragraphe il s'agit d'examiner les réponses aux questions permettant de déterminer d'une part comment les élèves utilisent les deux éléments du modèle thermodynamique (l'équation chimique et le critère d'évolution), d'autre part s'ils mettent en application le critère d'évolution dans différentes situations.

IV-1.1) Utilisation de l'équation chimique

Dans ce paragraphe nous cherchons à déterminer si les élèves vérifient que les espèces chimiques présentes peuvent effectivement entrer en réaction en leur proposant des situations où ce n'est pas le cas. Cette vérification s'effectue en

¹¹ L'orthographe des réponses a été corrigée, la syntaxe a été respectée.

consultant l'équation chimique. En 2003 une seule question portait sur le rôle de l'équation chimique. L'énoncé faisait intervenir deux acides, avec donnée de la constante d'équilibre. En 2004 et 2005 deux énoncés étaient proposés, l'un identique à celui de 2003, l'autre mettant en jeu deux oxydants, sans que la constante d'équilibre soit fournie.

IV-1.1.1) Dans le cas où deux acides sont présents dans l'état initial, la constante d'équilibre étant donnée

L'énoncé décrit une situation où deux acides ROH et NH_4^+ sont mis en présence et où l'on demande si les concentrations sont susceptibles de changer après mélange. L'équation de réaction figurant dans l'énoncé met en jeu les deux acides et leurs bases conjuguées, tous solutés.

Soit l'équation chimique $\text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{RO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}^+_{4(\text{aq})}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,20$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution de phénol ($\text{ROH}_{(\text{aq})}$), solution de phénolate de sodium ($\text{RO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$), solution d'ammoniac ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), solution de chlorure d'ammonium. ($\text{NH}^+_{4(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

A partir de ces solutions, on réalise différents mélanges de volume total égal à 100 mL.

On se demande si les concentrations des espèces chimiques dans chaque mélange vont changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

c) Dans le troisième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{NH}_4^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte ni RO^- , ni NH_3 .

Les deux espèces ne peuvent réagir ensemble car ce sont deux acides, l'équation chimique montre qu'elles ne peuvent pas réagir ensemble. De ce fait il n'est pas pertinent de calculer un quotient de réaction.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- ❖ celles qui concluent à une absence d'évolution
- ❖ celles qui indiquent une évolution
- ❖ celles qui n'évoquent pas ces possibilités : autre réponse

Puis dans chaque catégorie, une nouvelle classification a été faite selon la nature des arguments avancés. Dans la catégorie « pas d'évolution », deux justifications correctes ont été identifiées, soit référant à l'équation de réaction, soit disant que deux acides ne peuvent réagir ensemble. Dans la catégorie « évolution » certaines justifications s'appuient sur le calcul du quotient de réaction, éventuellement en

modifiant son expression littérale, c'est-à-dire en enlevant la concentration des espèces absentes, d'autres ne mentionnent pas le quotient de réaction.

Les résultats

Tableau 10 : Résultats par catégories de réponses

Année	catégories de réponses				effectif
	pas d'évolution	évolution	autre réponse	absence de réponse	
2003	31% (17)	36% (20)	13% (7)	20% (11)	N=55
2004	55% (47)	16% (14)	8% (7)	20% (17)	N=85
2005	50% (51)	33% (34)	8% (8)	9% (9)	N=102

Catégorie **pas d'évolution**

Les réponses comportant une justification correcte s'appuient

- sur l'équation de réaction,

F65 : Il manque un réactif de chaque côté de l'équation donc la réaction n'est pas possible dans les 2 sens.

I8 : On peut prévoir qu'il n'y aura aucun changement puisqu'il faut du ROH et NH_3 pour former du RO^- et NH_4^+ or ici on se propose de mélanger du ROH avec du NH_4^+ donc il n'y aura aucune réaction.

- ou sur la présence de deux acides.

I87 : Puisqu'il y a 2 acides dans le mélange, aucune réaction (acido-basique) n'est possible.

F41 : La réaction ne peut pas avoir lieu car l'on met en présence 2 acides donc la concentration en NH_4^+ et en ROH ne changera pas et il n'y aura pas formation de RO^- et de NH_3 .

Tableau 11 : Justifications des réponses de la catégorie « pas d'évolution »

année (effectif)	catégorie de réponses	justifications		
	pas d'évolution	équation	2 acides	autre ou absente
2003 (N=55)	31% (17)	9% (5)	6% (3)	16% (9)
2004 (N=85)	55% (47)	39% (33)	5% (4)	12% (10)
2005 (N=102)	50% (51)	30% (31)	4% (4)	16% (16)

Catégorie **évolution**

Parmi les élèves prévoyant une évolution du système, certains calculent un quotient

de réaction. Des élèves écrivent $Q_r = \frac{0 \times [\text{NH}_4^+]}{0 \times [\text{ROH}]} = 0$ (justification « **Qr nul** »).

I45 : $Q_{r,i} = [\text{NH}_4^+] \times 0 / [\text{ROH}] \times 0 = 0$ $Q_{r,i} < K$ donc la réaction évolue dans le sens indirect.

Quelques uns suppriment de l'expression du quotient les concentrations des deux espèces absentes (justification « **Qr modifié** »).

A 28 : $Q_{ri} = [\text{NH}_4^+]/[\text{ROH}]_i = 1$ donc $Q_{ri} > K$ donc l'évolution se fait dans le sens indirect il se formera donc du NH_3 ainsi que du RO^- .

F47 : On a $Q_{r,i} = [\text{NH}_4^+]/[\text{ROH}] = (1,0 \cdot 10^{-3})/(1,0 \cdot 10^{-3}) = 1$ Soit $Q_{r,i}/K = 1/0,20 = 5$ on a donc $Q_{r,i} > K$, la réaction a donc eu lieu dans le sens inverse. Les concentrations dans le mélange vont donc changer. En effet les ions RO^- et NH_4^+ vont être consommés donc leurs concentrations vont diminuer tandis que du phénol et de l'ammoniac seront formés, la concentration de ceux-ci va donc augmenter. On en déduit donc que les concentrations des espèces chimiques présentes dans ce mélange vont donc changer.

Un élève va plus loin et supprime dans l'équation de réaction les espèces absentes du mélange. Cependant il fait preuve d'une certaine perplexité devant sa propre conclusion.

A49 : $Q_{r,i} = n(\text{NH}_4^+)/n(\text{ROH}) = 1$ $Q_{r,i} > K$ sens indirect donc $\text{NH}_4^+ = \text{ROH}$ c'est pas possible d'écrire ça !!!

D'autres élèves expriment l'idée que le système évolue sans toujours fournir une raison claire (justification « **sans Qr** »).

A4 : $[\text{ROH}]$ et $[\text{NH}_4^+]$ vont diminuer pour former RO^- et NH_3 .

Tableau 12 : Justifications des réponses de la catégorie « évolution »

année (effectif)	catégorie de réponses	justifications		
	évolution	sans Qr	Qr nul	Qr modifié
2003 (N=55)	36% (20)	7% (4)	7% (4)	22% (12)
2004 (N=85)	16% (14)	7% (6)	0%	9% (8)
2005 (N=102)	33% (34)	7% (7)	18% (18)	9% (9)

Catégorie autre

Parmi les autres réponses, qui ne disent pas s'il y a une évolution ou s'il n'y en a pas, on trouve aussi des réponses où le quotient de réaction est modifié ou faux.

F42 : comme il n'y a ni RO^- et ni NH_3 alors on peut dire que $Q_r = 0$

F31 : $Q_{ri} = 1$

Résumé des résultats

Les absences de réponses sont assez nombreuses en 2003 et 2004, deux fois plus environ qu'en 2005, vraisemblablement parce que cette question était la dernière du questionnaire durant les deux premières années.

En 2004 et 2005, la moitié environ des élèves interrogés ne prévoit pas d'évolution, l'argument avancé n'est pas correct pour tous. Ils étaient 31% à prédire une absence d'évolution en 2003 avec une justification correcte pour moins de la moitié.

Parmi ceux qui prévoient une évolution, en 2003 et 2005, 29% et 27% des élèves interrogés calculent un quotient de réaction, ce qui n'a pas lieu d'être. Ils sont moins

nombreux (9%) à raisonner de cette manière en 2004. Certains (22%, 9%, 9%) également modifient l'expression de ce quotient de réaction, en faisant disparaître la concentration des espèces absentes au lieu d'écrire que cette concentration est nulle.

IV-1.1.2) Dans le cas où deux oxydants sont présents dans l'état initial, la constante d'équilibre n'étant pas donnée

L'énoncé fournit une équation chimique mettant en jeu deux couples oxydant réducteur (cation métallique-métal) sans donner la constante d'équilibre. Le système comporte uniquement les deux cations en quantités égales.

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de lames de plomb et de lames de cuivre.

A partir de cela on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chaque mélange va changer. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

a) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II) et 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange va-t-elle changer ?

☐ oui, comment ?

☐ non, pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir, pourquoi ?

On demande si la composition du mélange peut changer, et il s'agit de faire un choix parmi trois réponses et de le justifier.

La réponse correcte est « non », avec une justification du type « l'équation montre que ces deux espèces ne peuvent réagir ensemble », ou bien, « ce sont deux oxydants, ils ne peuvent donc réagir ensemble ».

Les catégories de réponses

La première catégorisation des réponses consiste à relever le choix fait par les élèves. Ensuite il s'agit de catégoriser les justifications qu'ils fournissent.

Les justifications ont été classées de la manière suivante :

- Justification fondée sur l'équation chimique, codée **équation**
- Justification disant que deux oxydants ne peuvent réagir ensemble, codée **2 oxydants**
- Justification fondée sur la nature des espèces en présence (les ions), codée **cations**

- Justification faisant référence à l'égalité des quantités en présence, codée **m qtt**
- calcul du quotient de réaction, codée **quotient**
- Autre justification

Les résultats

Tableau 13 : Résultats par catégories de réponses

année (effectif)	catégories de réponses			
	non	oui	on ne peut pas savoir	absence de réponse
2004 (N=94)	83% (78)	9% (8)	6% (6)	2% (2)
2005 (N=141)	77% (108)	17% (24)	6% (8)	1% (1)

Le fait d'avoir changé la formulation de la troisième réponse possible ne semble pas avoir d'incidence significative sur les résultats. La proportion d'élèves ayant opté pour un changement de composition reste inférieure à 20%. Les élèves ont choisi la réponse attendue durant ces deux années à plus de 75%. Voyons le type de justification qu'ils apportent.

Tableau 14 : Justifications des réponses pour toutes les catégories

catégories de réponse	année (fréquence)	justifications						
		équation	2 oxydants	cations	m qtt	quotient	autre justif	sans justif
« non »	2004 (83%)	29%	18%	12%	13%		9%	2%
	2005 (77%)	31%	10%	7%	19%		9%	
« oui »	2004 (9%)	3%					4%	1%
	2005 (17%)	8%				3%	6%	
« on ne peut pas savoir »	2004 (6%)	6%						
	2005 (6%)	3%	1%				1%	

Justifications apportées aux réponses « non »

Les justifications classées dans la catégorie « **équation** » (29% et 31%) expriment l'idée qu'il ne peut pas y avoir de réaction ou que Cu^{2+} et Pb^{2+} ne réagissent pas ensemble.

G13 : D'après l'équation chimique, on sait qu'il peut y avoir une réaction entre les ions cuivre (II) et le plomb solide ou entre le cuivre solide et l'ion plomb mais il n'y a pas de réaction entre les ions cuivre II et les ions plomb.

H45 : on n'a pas utilisé les lames de métal. La réaction décrite plus haut ne peut donc avoir lieu.

D'autres considèrent qu'il n'y a pas de changement de composition parce que deux oxydants sont en présence, « **2 oxydants** » 18% et 10%.

E48 : car on mélange Cu^{2+} avec Pb^{2+} ce sont 2 oxydants. Pour qu'il y ait une réaction, il faut mélanger l'oxydant d'un couple avec le réducteur de l'autre couple.

H38 : non, car les solutions contiennent que des ions (ce sont 2 oxydants)

Les justifications classées dans la catégorie « **cations** » font toutes référence à la nature ionique des espèces en présence et déclarent que ces ions ne peuvent réagir ensemble.

E52 : les ions Cu^{2+} et Pb^{2+} ne peuvent pas réagir entre eux car ce sont des ions

E33 : Les ions cuivre et plomb sont positifs, ils ne peuvent donc réagir qu'avec l'ion négatif contenu dans l'autre solution. Or dans chacune des deux solutions, l'ion négatif est l'ion nitrate.

Il n'y a donc pas de modification de la composition du mélange.

H53 : Parce qu'il ne peut pas y avoir de réaction d'oxydoréduction entre 2 ions.

Les élèves dont la réponse est classée dans la catégorie « **même quantité** » considèrent que la composition du mélange ne change pas car les deux espèces sont en même quantité (ou concentration ou volume). Certaines réponses parlent également d'équilibre ou de nombres stoechiométriques.

G10 : non car $n(\text{Cu}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $n(\text{Pb}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

H102 : car ce sont juste deux solutions aqueuses de même concentration, de même volume donc rien ne changera.

E24 : le système est ici en état d'équilibre. Les quantités de matière sont les mêmes pour les 2 ions, et il ne semble pas y avoir d'oxydant plus fort que l'autre ($2e^-$ échangés à chaque fois).

H108 : car les deux solutions ont la même concentration et il y a les mêmes nombres stoechiométriques.

Justifications apportées aux réponses « oui »

Parmi les élèves qui choisissent la réponse « oui », certains fournissent une justification du type « **équation** ». Ils parlent de réaction sans nécessairement préciser laquelle ou bien se trompent d'état initial, écrivent qu'il y a Cu^{2+} et Pb initialement et les font réagir.

H29 : À la suite de cette réaction il va y avoir production de cuivre à l'état solide.

H72 : la composition du mélange va changer par réaction chimique des ions cuivre (II) et des ions plomb car $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Pb}^{2+}$ donc $\text{Pb} + \text{Cu}^{2+}$ vont réagir pour donner $\text{Cu} + \text{Pb}^{2+}$.

D'autres élèves (en 2005) ont exprimé ou calculé le quotient de réaction initial à l'appui de leur réponse (justification « **quotient** »).

H133 : $Q_{ri} = [\text{Pb}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1$ Forcément $K > Q_{ri}$ donc l'équation évolue dans le sens direct de l'écriture de la réaction. Cependant on constate que l'évolution demeure cinétiquement inerte puisque elle est presque à son état d'équilibre. Lorsqu'une pile est à son état d'équilibre on dit qu'elle est usée par abus de langage.

Justifications apportées aux réponses « peut pas savoir »

Les réponses classées dans la catégorie « **équation** » parlent toutes de réaction ou d'équation, elles sont de deux types.

Soit les élèves considèrent que l'équation chimique proposée ne renseigne pas ; tous ont répondu de cette manière en 2004.

E29 : $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$ La réaction est inconnue

E36 : nous n'avons pas d'équation qui nous renseigne sur l'évolution de ce système

Soit ils montrent par leur explication qu'ils ont des difficultés à comprendre qu'une équation chimique dit si des espèces chimiques peuvent réagir ensemble ou non ; ce type de réponse est apparu en 2005.

H28 : tout dépend si les ions cuivre réagissent avec les ions plomb

H129 : on ne sait pas si le plomb et le cuivre peuvent réagir ensemble car dans l'équation il apparaît Cu(s) et Pb(s) qui sont des solides

D'autres reconnaissent que les ions en présence ne peuvent donner lieu à une oxydoréduction mais n'en déduisent pas que la composition ne changera pas (« **2 oxydants** »).

H100 : il n'y a pas de réaction d'oxydoréduction Cu^{2+} et Pb^{2+} . On ne peut pas prévoir la composition du mélange

H31 : la transformation ici réalisée n'est pas une transformation d'oxydoréduction car on fait réagir 2 oxydants ensemble Cu^{2+}/Cu Pb^{2+}/Pb

Résumé des résultats

Très peu d'élèves considèrent qu'il peut y avoir évolution. Les élèves qui à juste titre ne prévoient pas d'évolution sont largement majoritaires.

Tableau 15 : Justifications correctes et incorrectes de la catégorie « pas d'évolution »

pas d'évolution		justifications				
		équation	2 oxydants	cations	m qtt	inclassable
année (effectif)	fréquence	correcte	incorrecte			sans justif
2004 (N=94)	83%	47%	34%			2%
2005 (N=141)	77%	41%	35%			0

Cependant moins de la moitié des élèves dit qu'il n'y a pas d'évolution et fournit une justification satisfaisante tandis qu'un tiers qui ne prévoit pas d'évolution a une explication incorrecte.

IV-1.1.3) Comment les élèves perçoivent-ils le rôle de l'équation chimique ?

La comparaison des résultats selon le type d'énoncé, avec ou sans donnée de la constante d'équilibre, est parlante.

Tableau 16 : Résultats pour les deux énoncés, avec et sans constante d'équilibre

	énoncé avec K		énoncé sans K	
	pas d'évolution	évolution	pas d'évolution	évolution
2003	31%	36%		
2004	55%	16%	83%	9%
2005	50%	33%	77%	17%
justification	basée sur équation	avec quotient	basée sur équation	avec quotient
2003	15%	29%		
2004	44%	9%	47%	0
2005	34%	27%	41%	3%

On constate que le fait de ne pas donner la constante d'équilibre favorise le nombre de réponses attendues, « pas d'évolution ». Il faut nuancer cette constatation en remarquant que les justifications qui s'appuient sur l'équation chimique sont en proportions comparables, pour les deux types d'énoncé.

La donnée de la constante d'équilibre incite davantage les élèves à calculer un quotient de réaction, alors que cela n'a pas lieu d'être. Un autre facteur peut être à l'origine de ce calcul infondé, la question figurant à la suite de deux autres où le calcul du quotient de réaction était nécessaire pour répondre, alors que dans le cas de l'énoncé sans constante d'équilibre, la question était la première d'une série de quatre.

Globalement le rôle de l'équation chimique, dire si des espèces chimiques peuvent réagir ensemble, est perçu par moins de la moitié des élèves interrogés.

IV-1.2) Utilisation du critère d'évolution

Dans ce paragraphe nous analysons toutes les réponses aux questions où la mise en œuvre du critère d'évolution est attendue, pour expliquer une évolution ou une absence d'évolution ou pour prévoir une éventuelle évolution.

IV-1.2.1) Expliquer une évolution

Dans ce paragraphe, il s'agit de déterminer si les élèves pensent à utiliser le critère d'évolution pour expliquer une transformation chimique. En effet dans l'état initial du

système qui leur est proposé, toutes les espèces sont présentes, tout comme dans l'état final. Pour expliquer que le système a évolué de la manière décrite il faut faire appel au critère d'évolution.

Cette question a été posée au cours des trois années avec des formulations différentes. La partie commune de l'énoncé commence par l'équation chimique avec la constante d'équilibre associée, la description du mélange, et se poursuit avec la donnée d'un tableau où figurent la composition de l'état initial et celle de l'état final, en quantités de matière. Il s'agit d'un mélange de deux acides et bases conjugués tous présents dans les deux états du système.

En 2003 la question « cette transformation était-elle prévisible ? Expliquez votre réponse » fait suite à la question « quelle transformation chimique a eu lieu » dont les réponses seront analysées au paragraphe IV-3.1.1.

En 2004 la question « pouvez-vous justifier le sens dans lequel le système a évolué ? » fait suite à une première question où il est dit que le système a subi une transformation acido-basique, question dont les réponses seront analysées au IV-3.1.2.

En 2005 la question est posée immédiatement après l'énoncé sous la forme « le système a subi une transformation acido-basique. Cette transformation était-elle prévisible ? Expliquez votre réponse. »

En 2003, cette question figurait dans les questionnaires A et B. Dans le questionnaire A la transformation a lieu dans le sens inverse de l'équation chimique, dans le questionnaire B la transformation a lieu dans le sens direct.

En 2004 et 2005 l'énoncé concernait une transformation ayant lieu dans le sens inverse.

Les catégories de réponses

La réponse attendue consiste à calculer le quotient de réaction du système dans l'état initial, à comparer sa valeur à la constante d'équilibre et à en déduire le sens d'évolution du système.

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution, réponses codées **critère**
 - Quotient exact et conclusion exacte, réponses codées **QECE**
 - Appel au critère sans faire le calcul du quotient, codées **phrase**
 - Quotient exact et conclusion fausse ou absente, réponses codées **QECF**

- Calcul du quotient faux, réponses codées **CaF**

➤ Pas d'application du critère d'évolution, réponses codées **pas critère** parmi lesquelles on distingue :

- réponse qui invoque la nature acido-basique de la transformation ou l'échange de proton entre les espèces, codées **A/B**
- réponse dans laquelle le sens d'évolution du système est expliqué par la comparaison entre quantités de matière dans l'état initial et dans l'état final, codées **constat**
- des réponses qui disent que cela n'était pas prévisible, codées **non**
- réponse faisant exclusivement appel à la valeur de la constante d'équilibre pour prévoir la transformation, codées **K**
- réponses **autres**

Dans la catégorie « pas critère » figurent des types de réponses qui n'étaient pas attendus a priori et qui ont émergé de l'examen des données recueillies. Il s'agit des sous-catégories « A/B », « constat » et « non ». La sous-catégorie « K » était recherchée parce qu'elle correspond à un mode de raisonnement utilisé dans l'ancien programme.

Les résultats

Nous présentons dans un premier temps, les résultats bruts par énoncé sachant que les énoncés diffèrent selon les années. Les variations observées feront l'objet d'une discussion par la suite.

Tableau 17 : Résultats pour les différents énoncés par catégories de réponses

Année	énoncé	catégories de réponses			effectif
		critère	pas critère	absence	
2003	A1b	44%	47%	9%	N=55
2003	B1b	36%	53%	11%	N=47
2004	α 1b	50%	45%	5%	N=107
2005	H2a	18%	77%	6%	N=141

L'utilisation du critère d'évolution pour justifier le sens d'une évolution ou dire si une transformation était prévisible ne dépasse jamais 50%. Les résultats de l'énoncé H2a (année 2005) montrent une tendance plus faible à utiliser le critère d'évolution pour dire si une transformation était prévisible.

Voyons le détail des réponses.

Tableau 18 : Répartition des réponses par sous-catégories

	critère				pas critère					absence de réponse
énoncés	QECE	phrase	QECF	CaF	A/B	constat	Non	K	autre	
2003 A1b	29%	9%	4%	2%	24%	2%	0%	9%	13%	9%
	44%				47%					
2003 B1b	26%	6%	4%	0%	36%	2%	2%	2%	11%	11%
	36%				53%					
2004 α1b	20%	5%	3%	23%	0%	33%	0%	5%	7%	5%
	50%				45%					
2005 H2a	6%	4%	3%	4%	57%	4%	9%	1%	6%	6%
	18%				77%					

Catégorie **critère**

Les réponses avec calcul exact du quotient de réaction et conclusion correcte quant au sens d'évolution restent inférieures à 30%. (**QECE**)

H50 : $Q_{ri} = [A-][BH]/[AH][B-] = 0,051 \times 0,0350 / 0,05 \times 0,1 = 0,357$ $Q_{ri} > K$ donc la réaction se ferait dans le sens inverse ce qui est le cas. Donc la transformation était prévisible.

B10 : Oui car $Q_{ri} = 0,5 < K$ donc elle évolue bien dans le sens direct.

Cinq élèves émanant d'une même classe, malgré un calcul exact du quotient de réaction et une prévision correcte du sens d'évolution déclarent que « la transformation n'était pas prévisible ».

A45 : $Q_{r,i} = [A-][BH]/[AH][B-] = 0,357$ Non car cette transformation évolue dans le sens indirect car $Q_{r,i} > K$ donc en réalité l'équation de la réaction est $A^- + BH = AH + B^-$.

A48 : $Q_{r,i} = (0,051 \times 0,0350) / (0,0500 \times 0,100) = 0,357$ $Q_{r,eq} = K = 0,10$. $Q_{r,i} > K$. Cette transformation n'était pas prévisible puisqu'elle s'effectue dans le sens indirect.

Les explications qui accompagnent ces réponses suggèrent que le sens prévisible est le sens direct, c'est le sens « normal » en quelque sorte.

Certains élèves ne calculent pas le quotient de réaction, mais expliquent en quoi consiste la prévision du sens d'évolution avec le critère d'évolution, par une phrase qui le décrit ou l'évoque plus ou moins précisément (sous-catégorie **phrase**).

B15 : Oui, si on calcule Q_{ri} et qu'on le compare à K (dont on a la valeur) on peut prévoir la transformation.

Globalement on trouve selon la formulation de la question entre 10% et 40% des élèves qui répondent de façon satisfaisante.

Quelques élèves, moins de 5%, malgré un calcul du quotient exact font une conclusion erronée (**QECF**).

Les erreurs dans le calcul du quotient de réaction (**CaF**) sont rares, sauf en 2004. On note que cette année-là quatorze élèves (provenant de cinq classes différentes) inversent l'expression du quotient de réaction pour faire le calcul dans l'état initial. Ces élèves n'ont pas compris que l'expression du quotient de réaction est attachée à une écriture de l'équation chimique indépendamment du sens d'évolution du système considéré.

Catégorie **pas critère**

Quelques élèves, moins de 10%, font appel à la seule valeur de la constante d'équilibre (sous-catégorie **K**). Un professeur dont les élèves ont été testés en 2003 avait dit utiliser ce raisonnement pour faire le parallèle avec l'ancienne façon de raisonner afin d'aider les élèves doublants.

A7 : Cette transformation était prévisible car on connaît la constante d'équilibre $K=0,10 < 1$ donc cette réaction allait évoluer indirectement.

H141 : Oui car $K=0,10$ est assez petit et $AH + B^- \rightleftharpoons A^- + BH$.

Pour certains énoncés, des élèves font référence aux caractères d'acide et de base des espèces en présence (sous-catégorie **A/B**). (Aucun pour l'énoncé $\alpha 1b$, entre 24% et 57% pour les autres).

B11 : Cette transformation est prévisible car nous sommes en présence de deux couples acido-basiques.

H97 : Etant donné que AH est sûrement un acide et que B^- une base, il est normal que ces 2 réactifs réagissent en produisant une réaction acido-basique. Donc la transformation était prévisible.

Des élèves s'appuient sur le sens de variation des quantités de matière du tableau d'évolution, donc sur le résultat pour dire que la transformation était prévisible. Il s'agit d'un constat et non pas d'une explication (sous-catégorie **constat**). Ils sont 33% à répondre de cette manière en 2004 et moins de 5% les autres années.

D12 : Le système a évolué dans le sens inverse car la quantité finale de matière a augmenté pour AH et B^- donc ce sont des produits et la quantité finale de matière a diminué pour A^- et BH donc ce sont des réactifs.

E28 : Les quantités de ROH et NH_3 ont augmenté tandis que celles de RO^- et NH_4^+ ont diminué donc la réaction a eu lieu dans le sens inverse de celle donnée au début.

A8 : Cette transformation était prévisible car dans l'état $n_F(AH) > n_i(AH)$ $n_F(B^-) > n_i(B^-)$ $n_F(A^-) < n_i(A^-)$ $n_F(BH) < n_i(BH)$.

D'autres élèves encore déclarent qu'on ne pouvait pas prévoir le sens de la transformation, soit parce qu'ils n'ont pas vu que les données qu'ils réclament pour faire un calcul sont fournies, soit parce qu'ils considèrent que le sens prévisible,

« normal » est le sens direct (sous-catégorie **non**). Ce type de réponse s'est manifesté essentiellement pour l'énoncé H2a à raison de 9%.

H29 : Non, cette transformation n'était pas prévisible. La réaction a lieu à sens inverse au lieu d'être dans le sens direct.

H43 : Non car la réaction aurait pu se passer dans le sens direct tandis qu'ici elle s'est produit dans le sens indirect.

H63 : Non cette réaction n'était pas prévisible car on ne connaissait pas le quotient de réaction initial.

Discussion des résultats

L'examen des résultats montre que les catégories et sous-catégories n'apparaissent pas dans les mêmes proportions selon les énoncés. Pour tenter d'interpréter ces résultats il est utile de rappeler les différences entre les énoncés, qui concernaient tous un mélange de deux acides et deux bases.

Tableau 19 : Caractéristiques des énoncés et principales catégories de réponses

	formulation de la question	sens transformation	critère	A/B	constat
2003 A1b	transformation prévisible ?	inverse	44%	24%	2%
2003 B1b	transformation prévisible ?	direct	36%	36%	2%
2004 α1b	justifier sens	inverse	50%	0	33%
2005 H2a	transformation [acido-basique] prévisible ?	inverse	18%	57%	4%

Il paraît difficile de corréler le sens de la transformation décrite et la tendance plus ou moins grande à utiliser le critère d'évolution, puisque pour une transformation dans le sens inverse la fréquence d'utilisation est 44%, 50% et 18% tandis qu'elle est de 36% pour une transformation dans le sens direct.

Par contre les formulations différentes des questions ont des effets assez nets sur la fréquence des types de réponses, « critère », « A/B » et « constat ». La formulation « transformation prévisible ? » est accompagnée d'une proportion importante de réponses mentionnant le caractère acido-basique de la transformation (« A/B »), que celui-ci soit mentionné dans la question (2005, 57%) ou non (2003, 24% et 36%). La question a été reformulée en 2004 en « justifier le sens ». On a observé un tiers de réponses du type « constat », réponses quasi inexistantes pour les autres énoncés, et aucune réponse du type « A/B ».

Par ailleurs la formulation « justifier le sens » est associée à une plus forte fréquence de mise en œuvre du critère, qui ne dépasse cependant pas 50%. Tandis que la

formulation « transformation prévisible ? » donne lieu à des proportions d'utilisation du critère assez variées, de 18% en 2005 à 36% et 44% en 2003. La différence entre les résultats de 2005 et ceux de 2003 peut s'expliquer en remarquant que dans l'énoncé 2005 l'annonce que le système a subi une transformation acido-basique est immédiatement suivie de la question portant sur le caractère prévisible de la transformation. Beaucoup d'élèves ont vraisemblablement compris qu'il fallait justifier le caractère acido-basique de la transformation et non pas la possibilité d'évolution du système. Les proportions plus faibles de 2003 par rapport à celle de 2004 sont peut-être à mettre sur le compte de l'emploi du mot transformation (en 2003) dont les élèves ne maîtriseraient pas pleinement la signification.

Pour résumer il apparaît que lors de ce type de question, demander de justifier un sens d'évolution incite davantage d'élèves à utiliser le critère d'évolution pour répondre que demander si la transformation était prévisible. Cependant quelle que soit la formulation adoptée les réponses insatisfaisantes sont nombreuses et montrent que l'utilisation du critère d'évolution pour expliquer une évolution n'est pas une pratique bien établie.

IV-1.2.2) Expliquer l'absence d'évolution d'un système

Dans ce paragraphe, il s'agit de déterminer si les élèves pensent à utiliser le critère d'évolution pour expliquer qu'un système n'évolue pas. On ne manquera pas de rechercher également dans l'analyse des réponses des arguments de nature cinétique dans le but de fournir aussi des éléments de réponse à la dernière question de recherche.

Cette question a été posée chacune des trois années d'enquête. On donne la composition d'un système hétérogène en précisant qu'il n'évolue pas et on demande d'expliquer pourquoi.

Soit la réaction chimique d'équation $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ de constante d'équilibre $K=3,2$.

On considère un litre de solution aqueuse qui recouvre un fil d'argent (système A). Cette solution contient du nitrate d'argent, du sulfate de fer(II) et du sulfate de fer(III). Des mesures permettent de déterminer la quantité des espèces suivantes : $n(\text{Ag}^+) = 6,02 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Fe}^{2+}) = 0,104$ mol, $n(\text{Fe}^{3+}) = 2,02 \cdot 10^{-2}$ mol et $n(\text{Ag}) = 1,01 \cdot 10^{-2}$ mol.

a) La composition de ce système n'évolue pas. Expliquez pourquoi.

En 2004 et 2005 la question est devenue « on constate au bout d'une longue durée que la composition de ce système ne change pas. Expliquez pourquoi. »

La situation proposée correspond à l'état d'équilibre d'un système. On attend donc des élèves qu'ils le montrent par un calcul du quotient de réaction. La présence d'un solide dans le système introduit une difficulté dans le calcul du quotient de réaction.

Les catégories de réponses

Une catégorie correspondant à la modification du quotient de réaction MQ_r est introduite. Elle correspond aux cas où les élèves calculent une concentration pour le solide. Il est possible que des élèves parlent d'équilibre du système sans calculer le quotient de réaction. Par ailleurs on recherche aussi si les élèves font mention du caractère dynamique de l'état d'équilibre ou au contraire s'ils disent qu'il n'y a pas de réaction. Cela nous conduit aux catégories de réponses suivantes.

➤ Mise en œuvre du critère d'évolution

- Quotient exact et conclusion exacte, réponses codées **QECE**
- Réponses affirmant que le quotient est égal à la constante d'équilibre sans calcul, codées **pas calcul**
- Quotient exact et conclusion fausse ou absente, réponses codées **QECF**
- Modification de la définition du quotient de réaction, réponses codées **MQr**
- Calcul du quotient faux, réponses codées **CaF**

➤ Pas de mise en œuvre du critère d'évolution :

- Réponses exprimant l'idée que deux réactions ont toujours lieu, codées **2réac**
- Réponses affirmant que le système est en équilibre sans autre argument, codées **équil**
- Réponses exprimant l'idée qu'il n'y a pas ou plus de réaction, codées **pas réac**
- Réponses diverses, codées **autre**

Les résultats

Tableau 20 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses			effectif
	critère	pas critère	absence de réponse	
2003	63% (20)	34% (11)	3% (1)	N=32
2004	61% (52)	26% (22)	13% (11)	N=85
2005	61% (62)	29% (30)	10% (10)	N=102

Malgré le faible effectif d'élèves interrogés en 2003 (une réponse correspond à 3%), les proportions d'élèves ayant répondu selon les deux principales catégories sont similaires au cours des trois années. Un peu moins des deux tiers des élèves interrogés mettent en œuvre le critère d'évolution.

Voyons plus en détail la nature des réponses fournies.

Tableau 21 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	critère					pas critère					absence de réponse
	QECE	pas calcul	QECF	MQr	CaF	2réac	équil	pas réac	K	autre	
2003	53%	3%	0	6%	0	3%	9%	0	9%	13%	3%
	56%		6%			34%					
2004	40%	8%	2%	6%	5%	2%	5%	5%	1%	13%	13%
	48%		13%			26%					
2005	41%	3%	5%	8%	4%	3%	7%	3%	2%	15%	10%
	44%		17%			29%					

Catégorie **critère**

La moitié des élèves environ calcule sans erreur le quotient de réaction ou affirme qu'il est égal à la constante d'équilibre. Ces élèves concluent correctement en disant que le système n'évolue pas ou qu'il est en équilibre. (« **QECE** » et « **pas calcul** »)

C 23 : $Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{2,02 \cdot 10^{-2}}{(6,02 \cdot 10^{-2} \times 0,104)} = 3,23$ $K = Q_{ri}$, par conséquent le système n'évolue pas.

F34 : Ce système n'évolue pas car il est en équilibre chimique. $Q_r = K$. Il a atteint son niveau d'équilibre chimique. Il faut alors ajouter un réactif pour modifier l'état chimique du système.

I36 : $Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{2,02 \times 10^{-2}}{6,02 \times 10^{-2} \times 0,104} = 3,2$ donc $K = Q_{ri}$ donc la réaction n'avance plus, il y a autant de Ag^+ Fe^{2+} produit que de consommé et de Ag Fe^{3+} produit que consommé. La réaction est à l'équilibre, donc la composition du système ne change pas.

Quelques élèves (comme I36) évoquent le caractère dynamique de l'état d'équilibre en parlant des deux réactions inverses qui continuent à se produire. Ils sont peu nombreux à évoquer ce caractère dynamique (5% au plus).

L'erreur attendue consistant à modifier l'expression du quotient de réaction dans le cas d'un système hétérogène en introduisant la « concentration » du solide argent « **MQr** », est assez peu fréquente (8% au plus).

Catégorie **pas critère**

Très peu d'élèves évoquent l'idée de deux réactions inverses simultanées se produisant à la même vitesse (3% au plus) (« **2réac** »).

C 32 : La réaction se fait dans les 2 sens indéfiniment.

Quelques réponses (moins de 10%) expriment l'idée que le système est à l'équilibre sans autre précision (« **équil** »).

I97 : C'est à l'état d'équilibre.

Quelques élèves (5% au plus) disent qu'il n'y a pas de réaction (« **pas réac** »).

F20 : La composition de ce système ne change pas, c'est à dire que les quantités de matière ne se modifient pas. Il n'y a pas de réaction, la réaction est donc terminée si la composition ne change pas.

En 2003, 9% des réponses correspondent à des élèves qui basent leur raisonnement sur la valeur de K uniquement (« **K** »). Ce type de réponse émane d'une classe où le professeur reconnaît avoir fait le parallèle assez fréquemment entre le raisonnement de l'ancien programme et l'actuel, pour aider les élèves doublants.

C 12 : La constante d'équilibre n'est pas assez élevée. La réaction n'est pas totale, c'est un équilibre chimique puisque la composition du système n'évolue pas, l'équilibre est atteint.

Ils ne sont plus que 1% en 2004 et 2% en 2005 à s'appuyer sur la valeur de K pour argumenter.

Résumé des résultats

Les proportions d'élèves qui songent à mettre en œuvre le critère d'évolution sont quasi identiques (63%, 61% et 61%) au cours des trois années, les taux d'élèves commettant une erreur dans cette mise en œuvre (de 6% à 17%) ne révèlent pas de différence significative entre les populations interrogées (2003-2004, $p=0,26$, $\chi^2=4,0$; 2003-2005, $p=0,25$, $\chi^2=4,1$; 2004-2005, $p=0,75$, $\chi^2=1,2$). Ces erreurs sont variées et concernent aussi bien la conclusion à apporter après un calcul de quotient exact, que l'expression du quotient lui-même ou encore le calcul du quotient quand l'expression est exacte. Le taux de réponses satisfaisantes se situe entre 56% et 44%, alors que

la réponse attendue pouvait se déduire de l'énoncé puisqu'il était dit que le système n'évoluait pas.

IV-1.2.3) Prévoir l'évolution d'un système

Dans ce paragraphe il s'agit de déterminer si les élèves songent à mettre en œuvre le critère d'évolution pour effectuer une prévision dans différentes situations. Les énoncés qui ont été soumis aux élèves et demandent de prévoir une évolution sont au nombre de neuf. Pour trois d'entre eux la constante d'équilibre n'était pas fournie alors qu'elle l'était pour les six autres. Ces derniers peuvent être divisés en deux groupes, un groupe de cinq énoncés où après avoir présenté la composition du mélange (des situations variées sont proposées) on demande si elle est susceptible de changer tandis que dans le sixième il s'agit d'effectuer un choix et de l'argumenter, les deux possibilités d'évolution étant décrites.

La présentation des résultats commence par ce dernier cas.

La discussion sera effectuée après présentation de tous les types de situations.

IV-1.2.3.1) Lorsque les deux sens sont décrits

Cette question a été posée chaque année avec une modification en 2004. Le texte de l'énoncé 2003 comporte une équation d'oxydoréduction mettant en jeu deux couples cation métallique-métal. Puis est décrit un mélange hétérogène comportant les quatre espèces intervenant dans l'équation de réaction, les quantités de matière en présence étant indiquées. Après une description des deux sens d'évolution du système on demande de prévoir ce qu'on observera.

Soit l'équation chimique $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}^+_{(aq)} = 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ de constante d'équilibre associée $K=2,1 \cdot 10^{15}$.

On met dans un même bécher un fil d'argent, un fil de cuivre (ils ne se touchent pas), 30 mL de solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,020 mol/L et 70 mL de solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à 0,010 mol/L de façon à recouvrir entièrement les fils. Les quantités de matière des espèces chimiques en présence au moment du mélange sont telles que $n(\text{Ag}^+)=6,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Ag})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Cu}^{2+})=7,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Cu})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

On se demande s'il est possible d'observer un dépôt de cuivre sur le fil d'argent ou un dépôt d'argent sur le fil de cuivre.

A votre avis qu'observera-t-on ? Expliquez votre réponse

En 2004 et 2005 l'équation chimique a été écrite dans l'autre sens et donc la constante d'équilibre associée est très inférieure à 1.

Le reste du texte est inchangé.

On s'attend à observer un dépôt d'argent sur le fil de cuivre, cela correspond à une évolution dans le sens direct de l'équation en 2003 et dans le sens inverse les deux années suivantes. La réponse correcte doit établir cela avec un calcul du quotient de réaction dans l'état initial et une comparaison à la constante d'équilibre. Il faut remarquer qu'étant donné la valeur de K (très grande ou très petite) un calcul erroné du quotient de réaction n'empêche pas nécessairement de fournir un sens d'évolution correct.

Le choix d'une constante d'équilibre très grande la première année était intentionnel. Il s'agissait de voir si cela suscitait chez les élèves des raisonnements se basant uniquement sur la valeur de la constante d'équilibre. La présence de solides risque de susciter une écriture du quotient de réaction incorrecte où figurerait la concentration des solides. Par ailleurs la présence de nombres stoechiométriques différents de 1 complique un peu l'expression du quotient dans laquelle l'une des concentrations est élevée au carré.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution
 - Quotient et conclusion exacts, réponses codées **QECE**
 - Quotient exact et conclusion fausse ou absente, réponses codées **QECF**
 - modification de la définition du quotient de réaction, réponses codées **MQr**
 - Calcul du quotient faux, réponses codées **CaF**
- Pas de mise en œuvre du critère :
 - Sens justifié par l'équation chimique, réponses codées **équation**
 - Réponses faisant appel à la valeur de K , codées **K**
 - Réponses faisant appel aux quantités en présence, codées **qtt**
 - Réponses évoquant deux dépôts métalliques, codées **2sens**
 - Autre

Les résultats

L'effectif interrogé en 2003 est faible (une réponse correspond à 3% de l'effectif total).

Tableau 22 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses			effectif
	critère	pas critère	absence de réponse	
2003	40% (13)	59% (19)	0%	N=32
2004	48% (41)	47% (40)	5% (4)	N=85
2005	56% (80)	35% (51)	9% (13)	N=144

La proportion d'élèves utilisant le critère d'évolution ou des raisonnements alternatifs pour répondre est variable d'une année sur l'autre. Les résultats des années 2003 et 2004 ($p=0,338$; $\chi^2=0,918$) ne sont pas significativement différents, alors que les résultats de 2003 et 2005 ($p=0,0368$; $\chi^2=4,39$) montrent une différence significative ainsi que ceux de 2004 et 2005 ($p=0,1356$; $\chi^2=2,23$) dans une moindre mesure.

Le changement de valeur de la constante d'équilibre (entre 2003 et 2004) ne semble donc pas avoir eu d'influence significative.

Voyons le détail des réponses.

Tableau 23 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	Critère				Pas critère					absence de réponse
	QECE	QECF	MQr	CaF	équation	K	qtt	2sens	autre	
2003	9%	0%	0%	31%	31%	9%	3%	0%	16%	0%
	40%				59%					
2004	12%	1%	6%	29%	20%	8%	7%	5%	7%	5%
	48%				47%					
2005	10%	6%	6%	34%	10%	3%	6%	6%	10%	9%
	56%				35%					

Catégorie **critère**

Chaque année les élèves qui parviennent à calculer le quotient de réaction sans commettre d'erreurs (**QECE**) sont peu nombreux (12% au plus).

J21 : $Q_{ri}=[Ag^+]^2/[Cu^{2+}]=5,1.10^{-4}$ $Q_{ri}>K$ La réaction évolue dans le sens inverse. Donc on observera 1 dépôt d'argent sur le fil de cuivre.

Près d'un tiers des élèves interrogés commet des erreurs dans le calcul du quotient de réaction (**CaF**) : certains prennent les concentrations des solutés avant mélange, d'autres calculent avec les quantités de matière des solutés au lieu des concentrations, d'autres encore calculent la concentration de chaque soluté avec un

volume différent, enfin certains autres se trompent dans l'exposant de la concentration des solutés.

L'introduction de la concentration d'un solide dans l'expression du quotient de réaction (**MQr**) reste une erreur peu répandue (6% au plus).

Catégorie **pas critère**

Les réponses qui ne mettent pas en œuvre le critère d'évolution utilisent des arguments variés dont les fréquences d'apparition sont différentes selon les années. En 2003, 31% des élèves interrogés réfèrent à l'équation de réaction (« **équation** ») pour choisir la transformation qu'ils prévoient. Cette proportion passe à 20% en 2004 et à 10% en 2005. Les élèves qui annoncent une évolution dans le sens direct sans aucun argument ont été comptabilisés dans cette catégorie. On considère que s'ils n'éprouvent pas le besoin de justifier c'est parce que le problème d'une évolution dans le sens inverse ne se pose pas pour eux puisque le sens direct est le seul sens envisageable.

C5 : On observera un dépôt d'argent sur le fil de cuivre car on peut voir dans l'équation que les ions argent se transforment en argent solide.

C 29 : On ne peut pas observer de dépôt de cuivre sur le fil d'argent car les ions Ag^+ réagissent avec le cuivre solide pour former des ions cuivre. Il n'y a pas de cuivre solide de formé, on ne peut donc pas avoir de dépôt. Mais le cuivre solide et les ions Ag^+ réagissent pour former également de l'argent solide. On aura donc un dépôt d'argent.

F49 : D'après l'équation-bilan, on devrait observer un dépôt de cuivre sur l'argent .

F56 : On observera un dépôt de cuivre sur le fil d'argent. On assiste à une réaction d'oxydoréduction. Il y a un échange d'électrons d'où le dépôt observé. En plongeant le fil d'argent dans la solution de cuivre II, il y a formation d'atomes de cuivre.

Alors qu'en 2003 l'argument « **K** » consistant à faire appel à la valeur de la constante d'équilibre pour justifier l'évolution dans le sens direct était attendu, il est peu employé (9%). Le changement de valeur de K ne semble pas influencer sur la proportion des élèves qui utilisent cet argument (8% en 2004).

C1 : Déjà on a une réaction totale car $K \gg 1000$.

F27 : Un dépôt de cuivre sur le fil d'argent ; car $K < 1$, la réaction évolue comme suit $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$.

F29 : La transformation n'a pas lieu. En effet on observe un K très petit ($4,7 \cdot 10^{-16}$). Un K très petit met en évidence l'absence de réaction (ou très peu).

L'argument « **qtt** » faisant appel aux différences entre les valeurs des quantités de matière des espèces en présence pour prévoir le sens d'évolution reste peu répandu (7% au plus).

J67 : Il y a plus d'ions Cu^{2+} que d'ions Ag^+ . Ainsi c'est le Cu solide qui l'emporte et qui va se déposer sur le fil d'argent. Un dépôt d'argent sur le fil de cuivre est possible mais incertain (pas assez d' Ag^+).

F13 : On observera un dépôt de cuivre sur le fil d'argent car les concentrations en Cu^{2+} et Cu seront plus fortes que celle de Ag^+ et Ag.

Les réponses classées dans la catégorie « **2sens** » font toutes état d'un dépôt de cuivre et d'un dépôt d'argent. Elles sont peu répandues (6% au plus).

F40 : On observera un dépôt de cuivre sur le fil de cuivre et un dépôt d'argent sur le fil d'argent.

J24 : On pourra observer un dépôt de cuivre sur le fil d'argent et de argent sur le fil de cuivre car le fil d'argent réagit avec la solution de Cu^{2+} et le fil de cuivre réagit avec la solution de Ag^+ . Chaque réaction forme respectivement un dépôt de cuivre sur le fil d'argent et un dépôt d'argent sur le fil de cuivre.

F12 : L'on observera un dépôt de Cu(s) sur la lame d'argent et un dépôt d'argent sur la lame de cuivre. D'après l'équation le Cu(s) réagit avec $2\text{Ag}^+(\text{aq})$ pour donner du $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et 2Ag(s) et inversement. Or initialement tous les produits sont présents donc la réaction a lieu dans les deux sens. Remarque : le dépôt d'argent sur la lame de cuivre sera plus important que l'inverse d'après les coefficients de la réaction.

Toutes catégories confondues ce sont 13% des élèves interrogés en 2003, 2% en 2004 et moins de 1% en 2005 qui déclarent que la transformation est totale. Remarquons qu'il s'agit de la seule situation proposée aux élèves pour laquelle il est pertinent de parler de transformation totale.

Discussion des résultats

La proportion d'élèves qui mettent en œuvre le critère d'évolution est comprise entre 40% et 56% selon les années. Le taux d'élèves qui répondent correctement, donc qui fournissent un calcul du quotient de réaction et une conclusion exacte est sensiblement le même durant ces trois années, autour de 10%. Chaque année près d'un tiers des élèves interrogés commet une erreur dans le calcul du quotient de réaction. Parallèlement, la proportion de réponses n'utilisant pas le critère est en diminution de 2003 à 2005. Cela correspond à une diminution des raisonnements fondés uniquement sur l'équation, (31% en 2003 contre 10% en 2005) qui va de pair avec une diminution (9% à 3%) de l'utilisation du raisonnement utilisant uniquement la valeur de K. Ces tendances et la légère augmentation des réponses du type « 2sens » sont autant d'indices d'une meilleure capacité des élèves en 2005 qu'en 2003, à utiliser les nouvelles connaissances de la classe de terminale.

IV-1.2.3.2) Pour un système homogène où toutes les espèces sont présentes en quantités égales

L'équation de réaction figurant dans l'énoncé ne met en jeu que des solutés, deux couples acide-base. Toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation de réaction sont présentes initialement en quantités égales et l'on demande si les concentrations des espèces chimiques sont susceptibles d'évoluer. En 2003 les deux couples acido-basiques étaient présentés comme tels, les années suivantes cela n'est plus précisé.

Soit l'équation chimique $\text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{4(\text{aq})}^{+}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,20$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution de phénol ($\text{ROH}_{(\text{aq})}$), solution de phénolate de sodium ($\text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$), solution d'ammoniac ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_{4(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$).

A partir de ces solutions, on réalise différents mélanges de volume total égal à 100 mL.

On se demande si les concentrations des espèces chimiques dans chaque mélange vont changer.

Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans le premier mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{RO}^{-}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^{+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Le quotient de réaction initial du système est égal à 1, la constante d'équilibre étant inférieure à 1, le système va évoluer dans le sens inverse¹².

Etant donné l'égalité des quantités de matière initiales on s'attend à ce que certains élèves ne mettent pas en œuvre le critère d'évolution et se fondent sur cette égalité pour prévoir une absence d'évolution.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution par calcul du quotient de réaction
 - Quotient exact et conclusion exacte, réponses codées **QECE**
 - Quotient exact et conclusion fausse ou absente, réponses codées **QECF**
 - Erreur dans le calcul du quotient, codées **CaF**
- Pas de mise en œuvre du critère d'évolution :

¹² En 2003, suite à une erreur de manipulation de fichier lors de l'édition des questionnaires, pour les élèves A17 à A27, l'équation de réaction est écrite dans l'autre sens ce qui inverse l'expression du quotient de réaction et le sens d'évolution prévisible, qui est donc pour ces quelques élèves le sens direct.

- Mention de l'égalité des quantités de matière ou des concentrations, réponses codées **même qtt**
- Evolution dans le sens direct de l'équation chimique, réponses codées **équation**
- Réponses exprimant l'idée que deux réactions ont lieu, codées **2réac**
- Réponses **autres**

Les résultats

Tableau 24 : Résultats par catégories de réponses

Année	Catégories de réponses			effectif
	critère	pas critère	absence de réponse	
2003	66%	26%	7%	N=55
2004	60%	33%	7%	N=85
2005	69%	30%	1%	N=102

Une majorité d'élèves met en jeu le critère d'évolution, ils sont environ un tiers à ne pas y recourir.

Voyons plus en détail la nature des réponses formulées par les élèves.

Tableau 25 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	critère			pas critère				absence de réponse
	QECE	QECF	CaF	équation	même qtt	2réac	autre	
2003	50%	16%	0%	11%	11%	0%	4%	7%
	66%			26%				
2004	42%	13%	5%	18%	11%	2%	2%	7%
	60%			33%				
2005	52%	12%	5%	10%	16%	3%	2%	1%
	69%			30%				

Catégorie **critère**

La proportion d'élèves effectuant un calcul exact du quotient de réaction est supérieure à 50% chaque année.

I91 : $Q_{ri} = ([RO^-] \times [NH_4^+]) / ([ROH] \times [NH_3]) = 1$; $Q_{ri} > Q_{req}$. Le système va évoluer dans le sens inverse, vers la gauche.

F77 : $Q_{ri} = ([RO^-] \times [NH_4^+]) / ([ROH] \times [NH_3])$ ici $Q_{ri} = 1$ ici $Q_{ri} > K$ Donc il va y avoir formation de ROH et NH_3 la réaction va se dérouler dans le sens indirect d'écriture d'équation de réaction.

Malgré un calcul correct du quotient de réaction (catégorie **QECF**) environ 15% des élèves concluent de façon contradictoire ou ne disent pas quelles concentrations vont augmenter ou diminuer.

I44 : $Q_{ri} = ([RO^-] \times [NH_4^+]) / ([ROH] \times [NH_3]) = 1 > K$ le système évolue dans le sens direct. $[ROH] = [NH_3] = [RO^-] = [NH_4^+]$.

I66 : on cherche le Q_{ri} pour le comparer au K . $Q_{ri} = ([RO^-] \times [NH_4^+]) / ([ROH] \times [NH_3]) = 1$ $Q_{ri} > K$ la réaction évolue dans le sens indirect. Donc les concentrations en RO^- et en NH_4^+ vont augmenter alors que les concentrations en ROH et NH_3 vont diminuer.

F34 : $Q_{ri} = 1$.

Catégorie **pas critère**

Les réponses classées dans la sous-catégorie « **équation** » affirment que le système évolue dans le sens direct de l'équation chimique. Chaque année environ la moitié de ces réponses (5%, 12%, 8%) indique que la transformation est totale.

I1 : Pour le premier mélange NH_3 et ROH sont entièrement consommés et $[RO^-]$ et $[NH_4^+]$ augmente. C'est une réaction acide/base avec les couples ROH/RO^- , NH_4^+/NH_3 .

F24 : ROH et NH_3 réagissent ensemble pour former RO^- et NH_4^+ . Etant donné que leur quantité de matière initiale sont les mêmes. ROH et NH_3 auront disparu alors que RO^- et NH_4^+ persisteront.

Les réponses classées dans la sous-catégorie « **même qtt** » mentionnent que les concentrations ne changent pas. Parmi celles-ci, certaines ne font aucune allusion à l'équation chimique (11% au plus).

I9 : Je pense que les concentrations des espèces chimiques dans chaque cas ne vont pas changer car toutes les quantités de matière sont identiques et le volume de ces solutions est identique. Comme la concentration ne dépend que de la quantité de matière et du volume elles seront donc identiques ($C = n/V$).

F37 : Les espèces ont la même quantité de matière $C = n/V$ d'où $1,0 \times 10^{-3} / 0,1 = 0,01$ mol/L.

A11 : Les concentrations ne vont pas changer car on sait que $C = n/V$. Ici n est la même pour chaque espèce chimique et V est constant donc les concentrations restent les mêmes.

Les autres (5% au plus) font un lien avec l'équation chimique, en parlant de proportions stoechiométriques ou de nombres stoechiométriques.

F41 : La réaction est $ROH + NH_3 = RO^- + NH_4^+$ or ils sont dans les mêmes quantités de matière donc dans les proportions stoechiométriques vu qu'il n'y a pas de coefficient devant les réactifs et les produits donc la réaction ne bougera plus.

A6 : Les concentrations ne vont pas changer car les espèces chimiques sont introduites dans les mêmes quantités et dans les proportions stoechiométriques

Quelques réponses très peu nombreuses (3% au plus) indiquent que les concentrations ne vont pas changer parce qu'il y a deux réactions inverses dont les effets se compensent (« **2réac** »).

I63 : Les concentrations des espèces chimiques ne vont pas changer. En effet, on a la même quantité de matière initiale pour toutes les espèces. Etant donné que la réaction semble se produire dans les deux sens il y aura autant de RO^- et NH_4^+ produits que transformés en ROH et NH_3 . Idem pour ROH et NH_3 d'autant plus que les 4 espèces sont en proportion stoechiométriques la mmol de ROH qui va réagir avec la mmol de NH_3 va donner 1 mmol de RO^- et NH_4^+ et inversement.

Les absences de réponses sont peu nombreuses.

Résumé des résultats

Ce cas ne présentait pas de difficulté particulière dans le calcul du quotient de réaction, qui valait 1. Parmi les 60% à 69% d'élèves qui mettent en œuvre le critère, la proportion commettant une erreur dans la conclusion ou le calcul du quotient n'est pas négligeable (entre 16 et 18%). De ce fait les réponses satisfaisantes ne représentent qu'une petite moitié des réponses fournies. Les raisonnements alternatifs consistant à s'appuyer sur l'égalité des quantités initiales ou sur l'équation de réaction sont partagés chacun, par environ 10% des élèves chaque année.

IV-1.2.3.3) Lorsqu'un soluté « produit » est absent

IV-1.2.3.3.1) Système homogène

Le texte préliminaire équation chimique, nature des solutions, volume total, est le même que celui des énoncés étudiés au paragraphe précédent. Par contre la composition initiale n'est pas la même, trois solutés sont présents en quantités différentes, le quatrième soluté, l'un des solutés « produits », est absent.

Soit l'équation chimique $ROH_{(aq)} + NH_{3(aq)} = RO^-_{(aq)} + NH_{4(aq)}^+$ de constante d'équilibre associée $K = 0,20$. (...)

b) Dans le deuxième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(ROH) = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mol; $n(NH_3) = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(NH_4^+) = 4,9 \cdot 10^{-3}$ mol. Il ne comporte pas d'ions RO^- .

Le quotient de réaction initial est nul donc inférieur à K , l'évolution a lieu dans le sens direct. On peut d'ailleurs faire un raisonnement qualitatif en disant que puisqu'à l'équilibre le système doit comporter les quatre solutés, le soluté absent doit se former pour que sa concentration ne soit plus nulle, l'évolution doit avoir lieu dans le sens direct. Ce raisonnement constitue une application qualitative du critère d'évolution et figure à ce titre dans la catégorie « mise en œuvre du critère ».

Dans les réponses à cette question est apparu un type d'erreur tout à fait particulier et inattendu dans le calcul du quotient de réaction. Au lieu d'écrire que la concentration du soluté manquant est nulle, certains élèves ne font pas figurer cette concentration dans l'expression littérale du quotient de réaction qui ne comporte alors plus que trois concentrations au lieu de quatre. Ils obtiennent de ce fait un quotient de réaction non nul. De même dans les réponses qui ne mettent pas en œuvre le critère d'évolution s'est dégagée une catégorie assez inattendue, envisager une évolution dans le sens direct qui ne forme pas le soluté manquant.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution
 - Raisonnement qualitatif, codées **quali**
 - Quotient de réaction exact et conclusion exacte, réponses codées **QECE**.
 - Quotient exact et conclusion fausse ou absente, réponses codées **QECF**.
 - Modification du quotient de réaction, réponses codées **MQr**
- Pas de mise en œuvre du critère :
 - Evolution dans le sens direct, réponses codées **équation**
 - Mention des quantités de matière ou des concentrations, réponses codées **qtt**
 - Evolution sans formation du soluté manquant, codées **évol sans**
 - Réponses diverses, codées **autre**

Les résultats

Tableau 26 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses			effectif
	critère	pas critère	absence de réponse	
2003	58%	31%	11%	N=55
2004	48%	39%	13%	N=85
2005	63%	34%	3%	N=102

On constate qu'environ la moitié des élèves ou un peu plus utilise le critère d'évolution tandis qu'un tiers environ ne le fait pas.

Voyons la répartition des réponses à l'intérieur des catégories.

Tableau 27 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	critère				pas critère				absence de réponse
	quali	QECE	QECF	MQr	équation	qtt	évol sans	autre	
2003	2%	20%	4%	33%	15%	7%	4%	5%	11%
	58%				31%				
2004	2%	20%	6%	20%	15%	11%	8%	5%	13%
	48%				39%				
2005	3%	37%	8%	15%	15%	10%	10%	0%	3%
	63%				34%				

Catégorie **critère**

Les réponses des élèves qui appartiennent aux catégories « **QECE** » et « **quali** » sont satisfaisantes. Elles correspondent à 22% des élèves interrogés en 2003 et 2004 et 40% en 2005 ; elles semblent donc progresser.

Ou bien ces élèves calculent sans erreur le quotient de réaction dans l'état initial et concluent correctement sur le sens d'évolution ou de variation des concentrations.

A37 : Ici $Q_{ri}=0$ car il n'y a pas de RO^- donc $Q_{ri}<K$ réaction dans sens direct, concentration des réactifs diminue, concentration des produits augmente.

F33 : $Q_{ri}=[RO^-]x[NH_4^+]/([ROH]x[NH_3])=0x[NH_4^+]/([ROH]x[NH_3])=0$ $Q_{ri}<K$ Le système évolue dans le sens direct. $[RO^-]$ augmente (est créé) de même $[NH_4^+]$.

I64 : $[RO^-]=0$ $Q_{ri}=0$ sens direct. $[ROH]$ et $[NH_3]$ vont décroître $[RO^-]$ et $[NH_4^+]$ vont croître.

Ou bien ils font un raisonnement sans calculer ce quotient initial et fondent le sens d'évolution sur la nécessité du système de parvenir à l'équilibre.

A7: $K=([RO^-][NH_4^+])/([ROH].[NH_3])$ donc ici comme ici il n'y a pas d'ions RO^- à l'état initial la réaction n'évoluera que dans le sens direct de manière à produire des ions RO^- .

Certains élèves, peu nombreux, tout en ayant calculé un quotient initial nul fournissent une conclusion en contradiction avec ce qu'on attend (« **QECF** »). Certains prévoient même une évolution dans le sens inverse, alors qu'elle ne peut se réaliser faute de la présence de RO^- .

I44 : $Q_{ri}=0<K$ le système évolue dans le sens indirect

I78 : $Q_{ri}=[NH_4^+]/([ROH] x [NH_3])=0$ il n'y a pas d'ions RO^- donc $Q_{ri}=0 <K$ donc le système évolue dans le sens indirect.

F82 : $Q_{ri}=4,9x10^{-3}x0/(1,2x10^{-4}x3,2x10^{-3})=0<K$ donc $[ROH]$ et $[NH_3]$ augmentent $[RO^-]$ et $[NH_4^+]$ augmentent.

D'autres élèves se trompent en enlevant explicitement la concentration ou la quantité de matière du soluté absent dans l'expression du quotient de réaction initial

(« **MQr** »). La proportion d'élèves ayant commis ce type d'erreur varie entre 33% et 15% selon les années. Cela conduit un certain nombre d'élèves à écrire que l'évolution doit avoir lieu dans le sens inverse, alors qu'il manque l'une des espèces chimiques nécessaires.

F29 : $Qr,i=12760,4$ $Qr,i>K$ il évolue dans le sens contraire fortement.

F26 : $Qre=0,20=K$ $Qri=[NH_4^+]/([ROH] \times [NH_3])=4,9.10^{-3}/(1,2.10^{-4} \times 3,2.10^{-3})=1,3.10^5$ $Qri>Qre$ donc production de ROH et de NH_3 et baisse de RO^- et NH_4^+ .

A36 : $Qri= [NH_4^+]/([ROH].[NH_3])=12760$ $Qri>K$ donc sens inverse donc les réactifs augmentent et les produits diminuent.

Catégorie **pas critère**

Parmi les réponses qui n'utilisent pas le critère d'évolution les réponses d'élèves classées dans la catégorie « **équation** » réfèrent à l'équation chimique ou évoquent la formation du soluté initialement absent en parlant de réaction chimique ou de réactif.

A6 : Les concentrations en ROH et en NH_3 vont diminuer, tandis que la concentration de NH_4^+ va augmenter et il y aura apparition de RO^- car la réaction entre ROH et NH_3 produit RO^- et NH_4^+ .

F24 : Etant donné l'équation chimique du départ, RO^- qui n'est pas présent initialement sera formé par la suite avec la réaction $ROH(aq)+NH_3(aq)$.

I8 : On peut prévoir que $n(ROH)=0$, $n(NH_3)=3,08 \times 10^{-3}$ mol, $n(RO^-)=1,2 \times 10^{-4}$ et que $n(NH_4^+)=5,02 \times 10^{-3}$, puisque ROH sera le réactif limitant donc il aura disparu.

La proportion d'élèves qui répondent de cette façon est stable au cours des trois années (15%). De plus, comme la réponse I8 l'illustre, un certain nombre de ces élèves considère aussi que la transformation envisagée est totale (4%, 7%, 4%).

Le point commun des réponses figurant dans la catégorie « **qtt** » (7%, 11% et 10%) est la mention des quantités de matière ou concentrations, sans qu'on puisse par ailleurs repérer les arguments tels que l'appel à l'équation de réaction ou au quotient de réaction. Certaines de ces réponses mentionnent les quantités en présence sans évoquer une évolution.

I60 : Les concentrations sont différentes car le nombre de mol de chaque solution n'est pas le même.

F7 : Lorsque une espèce chimique est mélangée avec une autre sa concentration n'est plus la même.

D'autres parlent d'évolution sans autre précision.

F56 : Les concentrations des espèces chimiques dans ce mélange changeront car la quantité de matière en chlorure d'ammonium et en solution d'ammoniac évolue en fonction du temps. Les concentrations à l'état final et initial sont différentes.

D'autres semblent considérer que les concentrations ne vont pas évoluer à cause de l'absence de RO^- .

F52 : Les concentrations des espèces chimiques resteront inchangés car il n'y a pas de RO^- .

D'autres réponses au contraire envisagent une évolution qui n'est pas nécessairement décrite de façon très claire, mais dont la caractéristique principale est qu'elle ne forme pas de RO^- (« **évol sans** »). Certains envisagent la participation de ROH à la transformation chimique et s'appuient sur l'équation de réaction pour envisager le sens d'évolution : soit il est question de réaction chimique, soit l'équation est écrite, soit un tableau d'avancement est invoqué.

A 5 : Il s'est produit une réaction chimique mais qui ne comporte pas de RO^- . À la place il s'est peut-être formé une autre espèce dont l'acide est ROH.

I15 : On fait un tableau d'avancement on trouve $x=1,2 \times 10^{-4}$. À l'état final on a donc $n(ROH)=0$ mol; $n(NH_3)=3,0 \times 10^{-3}$ mol; $n(NH_4^+)=4,78 \times 10^{-3}$ mol. Les concentrations sont donc $C=n/V$ $C(ROH)=0$ mol/L; $C(NH_3)=3,0 \times 10^{-4}$ mol/L; $C(NH_4^+)=4,78 \times 10^{-4}$ mol/L.

Un élève modifie même l'écriture de l'équation chimique, en enlevant l'espèce absente initialement.

I14 :

	ROH	+	NH_3	=	NH_4^+		les concentrations des espèces
<i>E initial</i>	n_i		n_i		0		chimiques dans ce mélange changent car
<i>E final</i>	$n_i - x_m$		$n_i - x_m$		x_m		$1,2 \cdot 10^{-4} + 3,2 \cdot 10^{-3} = 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \neq 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
	$x_m = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$		$x_m = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$				

D'autres restreignent la transformation à la modification des quantités de NH_3 et NH_4^+ . Il semble qu'ils substituent à l'équation de réaction, une demi-équation protonique, l'ammoniac capterait alors un proton pour devenir de l'ammonium sans que ce proton provienne de ROH puisque sa quantité demeure inchangée.

F18 : Il n'y a pas de RO^- dans le mélange, alors la concentration en ROH sera identique puisqu'il n'y aura pas de réaction avec RO^- . NH_3 et NH_4^+ réagiront ensemble et leur concentration diminuera.

I87 : les ions ROH n'interviennent pas dans la réaction puisqu'ils n'ont pas leur base associée. $NH_3 + H^+ = NH_4^+$.

Toutes catégories confondues ce sont 13% des élèves interrogés en 2003, 11% en 2004 et 2005 qui expriment que la transformation est totale.

Résumé des résultats

Nous résumons les principaux résultats ; ceux-ci seront discutés ultérieurement (voir paragraphes IV-1.2.3.7, IV-3.2 et IV-3.3).

La mise en œuvre du critère d'évolution a été effectuée par une proportion importante d'élèves (entre 48% et 63%). Les élèves qui réussissent à répondre de

façon satisfaisante et correctement argumentée ne représentent que 22% à 40% des élèves interrogés. Les résultats sont en progression significative de 2003 à 2005 ($p=0,017$, $\chi^2=10,1$).

Cette question a fait apparaître des difficultés que les questions précédentes n'avaient pas permis de révéler. Une première difficulté concerne le calcul du quotient de réaction lorsqu'un soluté est absent, certains élèves modifiant dans ce cas l'expression du quotient de réaction. Cette erreur est notable avec un taux de 15%. D'autre part environ 12% des élèves (parmi ceux ayant mis en œuvre le critère) ont prévu une évolution dans le sens inverse alors qu'il n'y a pas d'espèce chimique pour la réaliser. Par ailleurs toutes catégories confondues (« critère » et « pas critère ») entre 4% et 13% des élèves interrogés prévoient une évolution dans le sens direct sans formation de RO^- . Ces deux dernières erreurs ont en commun de ne pas tenir compte de la conservation de la matière.

IV-1.2.3.3.2) Système hétérogène

L'énoncé présente beaucoup de points communs avec le précédent. Il s'agit aussi d'un système comportant initialement trois des quatre espèces figurant dans l'équation chimique, celle qui manque est un soluté « produit ». Les différences résident dans le fait qu'il s'agit d'un système hétérogène siège d'une oxydoréduction s'il évolue.

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes : solution de sulfate de fer(II) ; solution de sulfate de fer (III) ; solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans un premier bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{Fe}^{2+})=4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{Ag})=1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Il n'y a pas d'ions Fe^{3+} . Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Le quotient de réaction initial est nul donc inférieur à K , l'évolution a lieu dans le sens direct. On peut d'ailleurs faire un raisonnement qualitatif en disant que puisqu'à l'équilibre le système comporte toutes les espèces chimiques, le soluté absent doit se former pour que sa concentration ne soit plus nulle, l'évolution doit avoir lieu dans le sens direct. Ce raisonnement correspond à une application qualitative du critère d'évolution et figure à ce titre dans la catégorie « mise en œuvre du critère ».

Dans les réponses à cette question est apparu le même type d'erreur que dans la question précédente, la modification de l'expression du quotient de réaction qui conduit à un quotient de réaction non nul. Parmi les réponses qui ne mettent pas en œuvre le critère d'évolution, certaines envisagent une évolution qui ne forme pas le soluté manquant.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution
 - Raisonnement qualitatif, codées **quali**
 - Quotient de réaction exact et conclusion exacte, réponses codées **QECE**.
 - Modification du quotient de réaction, réponses codées **MQr**
 - Erreur dans le quotient ou la conclusion ou l'application du critère d'évolution, codées **Erreur**
- Pas de mise en œuvre du critère :
 - Evolution dans le sens direct, réponses codées **équation**
 - Mention des quantités de matière ou des concentrations, réponses codées **qtt**
 - Evolution sans formation du soluté manquant, codées **évol sans**
 - Réponses diverses, codées **autre**

Les résultats

Tableau 28 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses			effectif
	critère	pas critère	absence	
2003	68%	28%	4%	N=47
2004	47%	48%	5%	N=75
2005	71%	27%	1%	N=144

On voit que les résultats des années 2003 et 2005 sont très voisins, plus des deux tiers des élèves mettent en œuvre le critère d'évolution. En 2004, ils sont moins de la moitié à le faire.

Examinons les résultats détaillés.

Tableau 29 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	Critère				pas critère				absence de réponse
	quali	QECE	QECF	MQr	équation	qtt	évol sans	autre	
2003	0%	21%	4%	43%	19%	4%	2%	2%	4%
	68%				28%				
2004	4%	24%	8%	11%	25%	3%	8%	12%	5%
	47%				48%				
2005	3%	41%	9%	18%	15%	1%	8%	3%	1%
	71%				27%				

Catégorie **critère**

Le taux de réponses satisfaisantes (catégories « **QECE** » et « **quali** ») est en progression d'une année sur l'autre (21% en 2003, 28% en 2004 et 44% en 2005). Les différences sont significatives ($p=0,004$, $\chi^2=11,2$ pour 2003-2004 ; $p=0,01$, $\chi^2=9,1$ pour 2003-2005 ; $p=0,005$, $\chi^2=10,5$ pour 2004-2005).

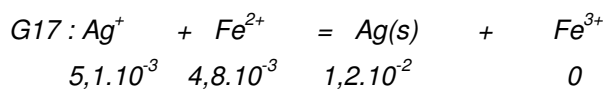
Exemples de réponses du type « **QECE** »

B37 : Si il n'y a pas d'ions Fe^{3+} , le quotient de réaction à l'état initial $Q_{ri}=[Fe^{3+}]/[Ag^+][Fe^{2+}]_i$ correspondant à cette réaction va être nul donc $Q_{ri}<K$. la réaction va donc évoluer dans le sens direct jusqu'à l'équilibre il va donc y avoir production d'ions Fe^{3+} :

J73 : $Q_{ri}=[Fe^{3+}]/[Ag^+][Fe^{2+}]$ or il n'y a pas d'ions Fe^{3+} donc $Q_{ri}=0$. $Q_{ri}<K$, Q_{ri} va donc augmenter pour atteindre K , donc $[Fe^{3+}]$ doit augmenter et $[Ag^+][Fe^{2+}]$ diminuer. Le système va donc évoluer dans le sens de la formation de l'argent et des ions Fe^{3+} , correct car il y a des ions argent et fer II au départ.

La réponse J73 est particulière dans la mesure où l'élève montre par sa dernière remarque qu'il vérifie que le sens d'évolution qu'il a prévu est compatible avec la composition initiale du système. Nous n'avons que rarement observé ce type de réflexion où l'élève effectue un contrôle des données empiriques.

Exemples de réponses du type « **quali** »



La composition va changer jusqu'à atteindre la constante d'équilibre.

La proportion d'élèves ayant modifié l'expression du quotient de réaction (« **MQr** ») en enlevant la concentration du soluté Fe^{3+} , est élevée en 2003 (43%), plus faible les années suivantes (11% en 2004 et 18% en 2005).

B 19 : $Q_r=(1/[Ag^+][Fe^{2+}])=0,0004$ Les solides n'apparaissent pas dans le quotient de réaction. Et la solution aqueuse n'est pas en présence d'ions Fe^{3+} donc la transformation se fait obligatoirement dans le sens direct et $0,0004<3,2$ $Q_r<K$ donc la transformation se fait dans le sens direct.

G28 : $C(\text{Ag}^+) = C_1 = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ $C(\text{Fe}^{2+}) = C_2 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ $Q_r = 1/C_1 \times C_2 = 4,1 \cdot 10^2 \gg K$ donc il n'y a pas d'évolution de la réaction car il n'y a pas de Fe^{3+} .

J96 : Il faut comparer Q_r et K . $Q_r = [\text{Ag}]/[\text{Ag}^+] [\text{Fe}^{2+}] = n\text{Ag}/V / n\text{Ag}^+ \times n\text{Fe}^{2+}/V^2 = 49$ On a $Q_r > K$ donc évolution dans le sens direct.

Comme pour l'énoncé précédent (cf IV-1.2.3.3.1), cette erreur conduit certains élèves à écrire que l'évolution doit avoir lieu dans le sens inverse, malgré l'absence d'une espèce chimique nécessaire à cette évolution. (23% en 2003, 1% en 2004, 8% en 2005)

J112 : $Q_r = 1/[\text{Ag}^+] [\text{Fe}^{2+}] = 1/(5,1 \cdot 10^{-2})(4,8 \cdot 10^{-2}) = 408,5 \gg K \Rightarrow$ évolution dans le sens inverse (pour que Q_r soit égal à K).

J98 : $Q_r = [\text{Ag}]/[\text{Ag}^+] [\text{Fe}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-1} / 5,1 \cdot 10^{-2} \times 4,8 \cdot 10^{-2} = 49,0$ $Q_r > K$ La réaction va évoluer dans le sens inverse $\rightarrow$ formation de Ag^+ et Fe^{2+} .

B21 : $Q_r = n(\text{Ag})/n(\text{Fe}^{2+})n(\text{Ag}^+) = 490$ $Q_r > K$ donc réaction dans le sens indirect $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$.

Parmi les élèves prévoyant une évolution en l'absence d'une espèce chimique nécessaire, deux en 2003 suppriment le soluté manquant de l'équation de réaction (comme B21).

Catégorie **pas critère**

Les réponses fondées uniquement sur l'équation de réaction (« **équation** ») sont présentes chaque année (entre 15% et 27%). Elles annoncent une évolution dans le sens direct ou une formation de Fe^{3+} .

D20 : On peut prévoir une réaction entre Ag^+ et Fe^{2+} on va donc avoir apparition d'ions Fe^{3+} et une nouvelle formation d'argent.

G1 : Il va y avoir une réaction puisqu'il y a les 2 réactifs qui permettent une réaction telle que $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$.

B27 : La composition va changer $[\text{Ag}^+]$ va diminuer ; $[\text{Fe}^{2+}]$ va diminuer ; et $n(\text{Fe}^{2+}) = 0$; $[\text{Ag}]$ va augmenter ; $[\text{Fe}^{3+}]$ va augmenter. La réaction va se dérouler normalement sauf que dans l'état final il y aura 0,012 mol en plus d'argent.

Les réponses de la catégorie (« **qtt** ») mentionnant les quantités de matière sont très minoritaires (4% au plus).

Les réponses envisageant une évolution sans formation de Fe^{3+} le soluté initialement absent (« **évol sans** »), ne sont pas très importantes (8% au plus). Ces réponses se fondent sur l'équation chimique lorsqu'elles font participer les trois espèces Ag^+ , Fe^{2+} et Ag .

J38 : Ici on peut prévoir une diminution de la quantité des ions Ag et Fe^{2+} . On va assister d'après l'équation chimique à la formation d'argent. Or il y en avait initialement donc sa quantité va augmenter.

J7 : Ag^+ va réagir avec Fe^{2+} et produire Ag .

Il peut s'agir d'une évolution restreinte aux espèces Ag^+ et Ag , l'équation chimique est alors remplacée par une demi-équation électronique, il n'y aurait qu'une réduction qui ne serait pas due à Fe^{2+} sans qu'il soit dit d'où l'électron proviendrait.

D3 : On peut supposer que de l'Ag va se former et qu'il n'y aura pas formation de Fe^{3+} . En effet d'après la demi-équation $e^- + \text{Ag}^+ = \text{Ag}$, de l'argent va se former. Comme $n\text{Ag}^+ < n\text{Ag}$, les Ag^+ ne pourront pas réagir avec les Fe^{2+} pour donner du Fe^{3+} .

J39 : Ce qu'on prévoit à quel niveau, des concentrations, des produits formés? On aura une réaction entre Ag et les ions Ag^+ . Les ions Fe^{2+} ne réagiront pas car il n'y a pas d'ions Fe^{3+} .

Entre Ag^+ et Ag on aura une réduction : $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ d'après l'équation chimique donc de l'argent va se former.

Résumé des résultats

Cette question révèle les mêmes difficultés que la précédente.

La proportion d'élèves qui mettent en œuvre le critère d'évolution est importante (de 47% à 71%). Le taux de réponses satisfaisantes est en progression entre 2003 et 2005 (21% à 28% puis 44%). Bien que la proportion d'élèves qui commettent l'erreur de modifier le quotient de réaction soit en diminution au cours des trois années (de 43% à 18%), l'erreur persiste. Ils sont assez nombreux en 2003 (26%), moins les années suivantes (1% en 2004 et 9% en 2005) à prévoir une évolution dans le sens inverse alors qu'il n'y a pas d'espèce chimique pour la réaliser.

Remarquons par ailleurs que toutes catégories confondues ils sont entre 15% et 19% à exprimer l'idée que la transformation est totale, entre 6% et 8% à prévoir une évolution dans le sens direct sans formation de Fe^{3+} .

IV-1.2.3.4) Lorsqu'un solide « produit » est absent

Il s'agit du même texte préliminaire que celui présenté au paragraphe précédent. Dans la situation initiale seules les espèces solutés sont présentes et le solide est absent. Les quantités de matière des solutés sont égales.

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes : solution de sulfate de fer(II) ; solution de sulfate de fer (III) ; solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

c) Dans un troisième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'argent. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Le quotient de réaction initial n'est pas nul, parce que la quantité de solide n'intervient pas dans le calcul. Il est supérieur à la constante d'équilibre, l'évolution devrait avoir lieu dans le sens inverse. Comme il n'y a pas d'argent, il ne peut pas y avoir évolution. On ne peut pas faire de raisonnement qualitatif puisque l'expression du quotient de réaction ne fait pas intervenir le solide. Cette situation illustre un cas limite où le sens prévu par le critère n'est pas cohérent avec les données empiriques. Si on ne songe pas à vérifier que les espèces nécessaires à l'évolution prévue sont bien présentes, on fait une prévision erronée.

Dans les réponses à cette question, on recherche l'erreur « modification de l'expression du quotient de réaction » qui conduit à un quotient de réaction nul, si l'élève introduit la quantité de matière du solide dans l'expression. On s'attend par ailleurs à un grand nombre de conclusions incorrectes malgré un calcul correct du quotient de réaction. Dans les réponses qui ne mettent pas en œuvre le critère d'évolution on recherche les mêmes catégories que lors des deux analyses précédentes.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution
 - Quotient de réaction exact et conclusion exacte, réponses codées **QECE**.
 - Quotient de réaction exact et conclusion fausse, réponses codées **QECF**
 - Modification du quotient de réaction, réponses codées **MQr**
 - Erreur dans le calcul du quotient (autre que MQr), codées **CaF**
- Pas de mise en œuvre du critère :
 - Evolution dans le sens direct, réponses codées **équation**

- Mention des quantités de matière ou des concentrations, réponses codées **qtt**
- Evolution sans formation du solide manquant, codées **évol sans**
- Réponses diverses, codées **autre**

Les résultats

Tableau 30 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses			effectif
	critère	pas critère	absence	
2003	68%	23%	9%	N=47
2004	37%	41%	21%	N=75
2005	69%	24%	7%	N=144

En 2003 et 2005, une majorité d'élèves (environ les deux tiers) met en œuvre le critère d'évolution, tandis qu'en 2004 ils sont seulement un tiers à le faire et un élève sur cinq ne répond pas à la question.

Voyons le détail des réponses.

Tableau 31 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	critère				pas critère				absence de réponse
	QECE	QECF	MQr	CaF	équation	qtt	évol sans	autre	
2003	0%	26%	4%	39%	9%	9%	0%	6%	
	68%				23%				9%
2004	9%	7%	1%	20%	25%	7%	4%	5%	
	37%				41%				21%
2005	7%	27%	10%	25%	14%	6%	3%	2%	
	69%				24%				7%

Catégorie **critère**

La sous-catégorie « **QECE** » regroupe les réponses correctes, elles sont peu nombreuses (9% au plus).

D25 : Ici $Q_{ri} = [Fe^{3+}]_i / [Ag^+]_i [Fe^{2+}]_i = n(Fe^{3+}) \times V / n(Ag^+) \times n(Fe^{2+}) = 10 > K$ L'application du critère d'évolution spontanée montrerait que le système doit évoluer dans le sens inverse de l'équation $Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} = Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)}$ mais c'est impossible, puisqu'il n'y a pas d'argent. D'autre part, si le système évoluait dans le sens direct de l'équation $Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} = Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)}$ Q_r augmenterait (car $[Fe^{3+}]$ augmenterait et $[Ag^+]$ et $[Fe^{2+}]$ diminueraient), donc s'éloignerait de K , ce qui est impossible. Donc le système ne va pas évoluer : la composition du mélange va rester constante.

G23 : $Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]_i}{[Ag^+]_i [Fe^{2+}]_i} = 0,1/0,1 \times 0,1 = 10$ il n'y a pas de transformation car il n'y a pas d'argent.

J73 : $Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = 1,0 \cdot 10^{-2}/0,1/(1,0 \cdot 10^{-2}/0,1)(1,0 \cdot 10^{-2}/0,1) = 0,1/1,0 \cdot 10^{-2} = 10$ or $n(Ag) = 0$
 $Q_r > K$ donc le système ne va pas évoluer dans le sens de la formation des ions argent et fer II car il n'y a pas d'argent.

Ces trois élèves arguent de l'absence d'argent pour nier toute possibilité d'évolution. La première ajoute que l'évolution dans le sens direct n'est pas envisageable non plus car elle conduirait à ce que le quotient de réaction s'éloigne de K.

La proportion d'élèves qui calculent correctement le quotient de réaction mais concluent de façon erronée (« **QECF** ») est d'environ un quart en 2003 et 2005, elle est plus faible en 2004 (7%). Ceci peut être mis en relation avec la proportion plus petite d'élèves qui mettent en œuvre le critère cette année-là.

B 9 : $Q_{ri} = 10$ $Q_{ri} > K$ évolution dans le sens inverse oxydation du fil d'argent.

D39 : $Q_{r,i} = \frac{[Fe^{3+}]_i}{[Ag^+]_i [Fe^{2+}]_i} = (..) = 10$ $Q_{r,i} > K$ donc système évolue dans le sens inverse (sens de formation de Ag^+ et Fe^{2+}).

G9 : $Q_r = 10$ $Q_r > K$ la solution s'effectue dans le sens direct soit $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Ag + Fe^{3+}$.

La proportion d'élèves qui se trompent dans le calcul du quotient de réaction est assez élevée chaque année. Catégories « **MQr** » et « **CaF** » confondues cela correspond à 43% en 2003, 21% en 2004 et 35% en 2005. Et parmi ces élèves certains prévoient une évolution dans le sens inverse, évolution impossible du fait de l'absence d'argent.

L'erreur consistant à introduire la quantité de matière du solide dans le quotient de réaction (catégorie « **MQr** ») est très peu répandue en 2003 (4%) et 2004 (1%), un peu plus en 2005 (10%). Les erreurs de calcul proprement dites « **CaF** » sont diverses : prise en compte des quantités de matière des solutés au lieu des concentrations, erreur de simplification en cours de calcul, définition erronée de la concentration $C = nV$ au lieu de $C = n/V$.

Catégorie **pas critère**

Certains élèves se fondent sur l'équation de réaction pour prévoir la formation d'argent (catégorie « **équation** », de 9% à 25%).

B 26 : Dans ce bécher il n'y a pas d'argent, donc la transformation ne peut se faire que dans le sens direct. Donc les concentrations en Ag^+ et Fe^{2+} diminuent et celles en Fe^{3+} et Ag augmentent.

G6 : S'il n'y a pas d'argent, la réaction ne peut évoluer que dans le sens direct donc création d'Ag et de Fe^{3+} consommation Fe^{2+} et de Ag^+ .

G15 : Il n'y a pas d'argent donc la transformation va évoluer dans le sens direct, jusqu'à atteindre un équilibre dans lequel chaque concentration sera constante.

Entre 6% et 9% des élèves fournissent une réponse mentionnant les quantités de matière pour étayer leur raisonnement (catégorie « **qtt** »).

Certains mentionnent les quantités de matière initiales pour justifier l'absence d'évolution.

D8 : La solution est équilibrée. On a les mêmes quantités de chaque espèce dans le bécher.

B34 : Pas d'évolution de la solution car $n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+})$.

D'autres s'appuient sur les quantités de matière pour prévoir une évolution.

B 30 : Le mélange est équimolaire donc la réaction évolue seulement dans le sens direct.

J3 : Toutes les quantités de matières sont égales alors que dans le cas précédent chacune d'entre elles était différente. Mais il n'y a pas présence d'argent. Logiquement les quantités de matière vont évoluer en même temps.

Le type de réponse prévoyant une évolution sans formation d'argent (catégorie « **évol sans** ») est inexistant en 2003 et reste faible les deux années suivantes, 4% et 3%.

D10 : Il n'y a pas d'argent donc il va seulement se réaliser une oxydation entre Fe^{2+} et Fe^{3+} . La solution de nitrate d'argent joue le rôle de perturbateur.

J38 : Diminution Ag^+ et Fe^{2+} augmentation Fe^{3+} .

Toutes catégories confondues, entre 4% et 12 % des élèves expriment que la transformation est totale.

Résumé des résultats

Comme on pouvait le prévoir, le taux de réponses satisfaisantes est peu élevé, nul en 2003 et inférieur à 10% les autres années. Beaucoup d'élèves ont fait confiance au critère d'évolution et n'ont pas cherché à vérifier que le sens d'évolution envisagé était réalisable. En effet, 47% des élèves en 2003, 15% en 2004 et 33% en 2005 ont prévu l'évolution dans le sens inverse malgré l'absence d'argent. Aucun élève en 2003 n'écrit qu'il ne peut y avoir d'évolution faute d'argent, ils ne sont que 13% en 2004 et 11% en 2005 à l'affirmer.

IV-1.2.3.5) Pour un système hétérogène dans lequel toutes les espèces sont présentes

Dans la situation initiale toutes les espèces sont présentes, en quantités différentes.

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes : solution de sulfate de fer(II) ; solution de sulfate de fer (III) ; solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

b) Dans un deuxième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=3,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=2,8 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Ag})=4,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Le calcul montre que le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre, donc le système est en état d'équilibre chimique et ne peut évoluer. Rien dans la formulation ne le laisse prévoir au contraire de l'énoncé dont les résultats ont été analysés au paragraphe IV-1.2.2.

Les catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- Mise en œuvre du critère d'évolution
 - Quotient et conclusion exacts, réponses codées **QECE**
 - Quotient exact et conclusion fausse, réponses codées **QECF**
 - Modification de la définition du quotient de réaction, réponses codées **MQr**
 - Erreur dans le calcul du quotient, codées **CaF**
- Pas de mise en œuvre du critère :
 - Evolution dans le sens direct de l'équation chimique, réponses codées **équation**
 - Mention de deux réactions possibles sans nécessairement fournir de sens d'évolution, codées **2 réac**
 - Mention des quantités en présence pour proposer une absence d'évolution ou une évolution, codées **qtt**
 - autre

Les résultats

Tableau 32 : Résultats par catégories de réponses

	catégories de réponses			
année	critère	pas critère	absence	effectif
2003	72%	21%	6%	N=47
2004	47%	41%	12%	N=75
2005	73%	26%	1%	N=144

Comme précédemment en 2003 et 2005 une forte proportion d'élèves (près des trois quarts) met en œuvre le critère d'évolution tandis qu'ils sont moins de la moitié à le faire en 2004.

Examinons le détail de ces réponses.

Tableau 33 : Répartition des réponses par sous-catégories

année	critère				pas critère				absence de réponse
	QECE	QECF	MQr	CaF	équation	2réac	qtt	autre	
2003	11%	15%	21%	26%	6%	4%	0%	11%	
	72%				21%				6%
2004	17%	0%	9%	20%	16%	8%	8%	9%	
	47%				41%				12%
2005	29%	7%	14%	23%	16%	2%	3%	5%	
	73%				26%				1%

Catégorie **critère**

La proportion d'élèves qui mettent en œuvre correctement le critère « **QECE** » augmente au cours de ces trois années, de 11% à 17% puis 29%.

$$J17 : Q_{ri} = \frac{[Fe^{3+}]_i}{[Ag^+]_i} \frac{[Fe^{2+}]_i}{[Fe^{3+}]_i} = \frac{n(Fe^{3+})_i \times V/n(Ag^+)_i \times n(Fe^{2+})}{n(Fe^{2+})_i \times V/n(Fe^{3+})_i} = \frac{n(Fe^{3+})_i}{n(Fe^{2+})_i} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 2,55$$

$$Q_{ri} = 2,55 < K = 3,2 \quad Q_{ri} < K \text{ donc le système est à l'équilibre.}$$

Pratiquement aucun élève ne signale qu'il s'agit d'un équilibre dynamique (moins de 1%).

Quelques élèves (15% au plus) calculent correctement le quotient de réaction mais fournissent une conclusion fausse « **QECF** ». La plupart en 2005 annoncent une évolution parce qu'ils ont calculé le quotient de réaction avec une décimale de plus que n'en comporte la constante d'équilibre. Ils n'ont pas respecté le nombre de chiffres significatifs donnés par l'énoncé pour les quantités de matière. Notons qu'en 2003 plusieurs élèves émanant d'une même classe annoncent une transformation totale.

Une proportion non négligeable d'élèves introduit la quantité de matière du solide dans l'expression du quotient de réaction (« **MQr** ») (entre 9% et 21%).

D33 : $Qr = [Ag^+][Fe^{2+}]/[Ag][Fe^{3+}] = 8,68.10^{-5}/1,12.10^{-4} = 0,775$ $Qr < K$ la réaction se fait en sens inverse.

Le taux d'élèves qui se trompent dans le calcul du quotient de réaction « **CaF** » est loin d'être négligeable, entre 20% et 26%. Ils commettent des erreurs diverses : calcul du quotient en utilisant les quantités de matière des solutés au lieu des concentrations, erreur dans la définition de la concentration, erreurs de conversion d'unité, erreurs de calcul.

Catégorie **pas critère**

Dans cette catégorie, la réponse la plus répandue (6%, 16%, 14%) consiste à dire que le système évolue dans le sens direct de l'équation (« **équation** »), soit en précisant quelles espèces vont réagir ou vont être formées, soit en indiquant comment les quantités de matière varient.

D30 : Ici, Ag^+ et Fe^{2+} sont encore présentes initialement, de l'argent et des ions Fe^{3+} vont être formés. Du métal argent va être formé à l'issue de ce mélange.

B35 : La composition de ce mélange va changer car il peut y avoir échange d'électrons entre les couples Ag^+/Ag et Fe^{3+}/Fe^{2+} . Il va y avoir une réaction d'oxydoréduction et les quantités de Ag^+ et Fe^{2+} vont diminuer alors que celles de Ag et Fe^{3+} vont augmenter.

Quelques réponses (4%, 8%, 2%) font référence à l'existence de deux réactions inverses se produisant simultanément, parfois pour expliquer qu'il ne se passe rien. (« **2réac** »).

D4 : La concentration des réactifs se stabilisera jusqu'à atteindre un certain équilibre. Il semblerait qu'il n'y ait pas d'évolution mais en fait celle-ci est présente mais masquée par le fait que s'effectue dans un même temps une réaction inverse.

D20 : Il va y avoir une double réaction, Ag^+ et Fe^{2+} vont réagir pour former Ag et Fe^{3+} et Ag et Fe^{3+} vont réagir simultanément pour former Ag^+ et Fe^{2+} .

B7 : Il y aura réaction chimique dans les deux sens, les réactifs garderont la quantité de matière initiale.

Certains se fondent sur les valeurs des quantités de matière (« quantité ») pour prévoir une évolution ou une absence d'évolution. Ces réponses sont très peu présentes (0%, 8% et 4%).

D17 : La composition du mélange va changer dans la mesure où même si les composants sont les mêmes, ils n'ont pas la même quantité de matière.

J43 : Je ne pense pas que le système chimique va évoluer vu la faible quantité de matière initialement présente en argent.

Toutes catégories confondues, on trouve une proportion non négligeable d'élèves (19%, 13%, 9%) qui expriment que la transformation est totale.

Résumé des résultats

La proportion d'élèves ayant mis en œuvre le critère d'évolution est importante en 2003 et 2005 (72%), plus réduite en 2004 (47%). Le taux de réponses vraiment satisfaisantes, est en augmentation d'une année sur l'autre, 11%, puis 17% et 29%. Les différences entre les années sont significatives (2003-2004 $p=0,005$ $\chi^2=13$; 2004-2005 $p=7.10^{-5}$, $\chi^2=21,8$; 2003-2005 $p=0,05$ $\chi^2=7,8$). Il semble que davantage d'élèves en 2005 parviennent à utiliser correctement le critère d'évolution que les années précédentes, cependant leur proportion reste inférieure à un tiers.

Les trois types d'erreurs recensées (conclusion fausse, expression du quotient fausse et calcul du quotient faux) sont présents chaque année avec une proportion plus marquée pour le dernier type alors que ce calcul ne présente pas de difficulté particulière.

IV-1.2.3.6) Lorsque la constante d'équilibre n'est pas fournie

Dans ce paragraphe sont présentées les réponses des élèves à des questions où l'on demandait aux élèves d'effectuer un choix parmi trois réponses possibles et de justifier ce choix. L'énoncé comporte une partie commune et ensuite différents cas sont envisagés. Le premier cas a déjà été vu au paragraphe IV-1.1.2 et ne nécessitait pas de faire appel au critère d'évolution au contraire des trois cas pour lesquels les résultats vont être examinés maintenant.

IV-1.2.3.6.1) Toutes les espèces étant présentes

L'énoncé fournit une équation chimique mettant en jeu deux couples oxydant réducteur (cation métallique-métal) sans donner la constante d'équilibre. Le système comporte les deux cations en quantités égales et les deux métaux également en même quantité.

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de lames de plomb et de lames de cuivre.

A partir de cela on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chaque mélange va changer. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

c) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb et une lame de cuivre, correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de chaque métal et qui ne se touchent pas.

La composition du mélange va-t-elle changer ?

☐ oui, comment ?

☐ non, pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir, pourquoi ?

La réponse correcte est « on ne peut pas savoir », avec une justification du type suivant : en l'absence de K, on ne peut pas savoir quel est le sens d'évolution. On s'attend à ce que certains élèves choisissent la réponse « oui » en proposant l'évolution dans le sens direct, en se fondant sur l'équation chimique.

Les catégories de réponses

Les justifications ont été classées à partir des mêmes considérations que celles qui ont été effectuées au cours des analyses précédentes. Cela conduit aux catégories suivantes :

- Justification faisant appel à une utilisation quantitative ou qualitative du critère d'évolution, codée **critère**
- Justification faisant mention de deux sens de transformation ou de deux réactions, codée **2 sens**
- Justification faisant mention d'un seul sens de transformation, codée **1 sens**
- Justification faisant référence à une pile, codée **pile**
- Justification faisant référence à l'égalité des quantités en présence, codée **m qtt**
- autres

Les résultats

Les choix effectués par les élèves figurent dans le tableau suivant.

Tableau 34 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponse				effectif
	oui	non	on ne peut pas savoir	absence de réponse	
2004	44% (41)	31% (29)	21% (20)	4% (4)	N=94
2005	42% (59)	38% (54)	16% (22)	4% (6)	N=141

Les avis sont partagés. Les partisans d'une évolution sont les plus nombreux mais ils ne sont pas majoritaires (44% et 42%) ; les élèves qui pensent que la composition ne va pas varier sont presque aussi nombreux (31% et 38%).

Examinons les justifications qu'ils proposent.

Tableau 35 : Justifications des réponses pour toutes les catégories

réponse	année (fréquence)	JUSTIFICATIONS						
		critère	2 sens	1 sens	m qtt	pile	autre	sans
« oui »	2004 (44%)		12%	13%		7%	10%	2%
	2005 (41%)	<1%	16%	13%		1%	9%	2%
« non »	2004 (31%)		10%		13%		6%	2%
	2005 (38%)		11%	1%	9%	5%	11%	<1%
« peut pas savoir »	2004 (21%)	12%	4%				3%	2%
	2005 (16%)	5%	4%		1%		3%	3%

On peut remarquer que les élèves font appel aux deux réactions pour dire que le système ne change pas de composition, qu'il en change ou bien qu'on ne peut pas le savoir. Au contraire les autres justifications sont utilisées par les élèves en relation avec un type de choix particulier.

Justifications des élèves ayant choisi « on ne peut pas savoir »

La justification la plus fréquente (« **critère** », 12% en 2004 et 5% en 2005) précise qu'on ne connaît pas la constante d'équilibre donc qu'on ne peut pas appliquer le critère d'évolution.

G20 : Soit K la constante d'équilibre et $Q=[Pb^{2+}]/[Cu^{2+}]=1$ Si $K<Q$ alors la transformation s'effectue dans le sens indirect de l'équation écrite Si $K=Q$ le mélange n'évolue pas Si $K>Q$, la transformation s'effectue dans le sens direct de l'équation écrite.

H68 : On ne connaît pas la constante d'équilibre du système : si le rapport des concentrations est égal à K il n'y aura pas réaction, sinon elle aura lieu dans le sens direct ou inverse.

D'autres élèves (« **2 sens** », 4% chaque année) disent simplement que deux réactions peuvent avoir lieu et qu'on ne sait pas laquelle « l'emporte ».

E39 : Selon l'équation écrite au départ, la réaction peut se produire dans les 2 sens. Or ici se trouvent mélangés tous les réactifs et les produits. Donc on ne peut pas prévoir dans quel sens va évoluer l'équation et si la composition va changer.

H104 : La réaction se fait dans les 2 sens donc la solution va à la fois créer des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} mais aussi du plomb et du cuivre. On ne sait pas si la réaction va pencher dans un sens ou dans l'autre.

Justifications des élèves ayant choisi « oui »

Certains de ces élèves parlent de deux réactions ou de deux sens de transformation, parfois successifs (« **2 sens** »). Dans quelques cas, ce ne sont que les dépôts métalliques différents qui sont mentionnés (12% en 2004 et 16% en 2005).

G18 : Cette expérience fait réagir les ions cuivre avec la lame de plomb en formant du Cu(s) et du Pb^{2+} . Puis les ions plomb et la lame de cuivre pour former du Pb(s) et du Cu^{2+} . L'équation chimique proposée n'est pas totale, la réaction s'effectue dans les deux sens.

E55 : Du cuivre se dépose sur la lame de plomb et du plomb se dépose sur la lame de cuivre.

H132 : La réaction entraînera une formation de cuivre solide et d'ions Pb^{2+} puis une disparition de Pb(s) et de Cu^{2+} d'après l'équation.

D'autres, en proportion identique les deux années (13%, 12 en 2004 et 18 en 2005), annoncent un seul sens de transformation (« **1 sens** »). En 2004 la moitié (6) prévoit le sens direct, quelques-uns (2) le sens inverse et d'autres (4) ne se prononcent pas en disant qu'en fait il peut y avoir évolution soit dans un sens soit dans l'autre. En 2005, 3 ne se prononcent pas sur le sens, et les 15 autres optent pour le sens direct.

Les réponses placées dans la catégorie « pile » correspondent à des élèves qui parlent de réaction ou de transfert d'électrons uniquement entre le cation et le métal d'un même couple comme s'ils assimilaient la situation présentée à une pile, constituée de deux compartiments séparés, ou qui déclarent qu'il s'agit d'une pile. (« **pile** », 7% en 2004 et 1% en 2005)

E16 : Il y a réaction entre la lame de cuivre (Cu) et les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, et entre la lame de plomb Pb(s) et les ions $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.

G1 : Il va y avoir réaction car le mélange va fonctionner comme une pile. Il va y avoir de l'énergie chimique obtenue à l'aide d'une réaction d'oxydoréduction ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$) en de l'énergie électrique. (les électrons vont circuler).

H136 : Correspond à 1 pile : réaction d'oxydoréduction.

Justifications des élèves ayant choisi « non ».

Les réponses classées dans la catégorie « **m qtt** » (13% et 9%) mentionnent que le système ne change pas de composition car les espèces en présence sont en même quantité ou respectent les proportions stoechiométriques.

E12 : Il y a rajout des deux côtés en concentrations égales donc la composition est la même.

H108 : Car les réactifs étant en proportions stoechiométriques les quantités de matières resteront égales.

H18 : La composition du mélange ne vas pas changer car les espèces mises en solution ont la même concentration et il n'y a aucun contact entre les deux lames.

Les réponses de la catégorie « **2 sens** » expriment l'idée que deux réactions inverses ayant lieu cela ne change pas la composition du système (10% et 11%). Quelques élèves précisent que ces réactions ont lieu à la même vitesse.

H93 : Les deux réactions peuvent se faire donc il n'y aura pas de changement.

E5 : Car le Pb(s) et le $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ vont réagir à la même vitesse que le Cu(s) et le $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$: les transformations et les productions vont se compenser.

G29 : D'après l'équation Cu^{2+} et Pb vont produire Cu et Pb^{2+} déjà présent donc cela ne change rien et Pb^{2+} et Cu vont produire déjà présent ce qui ne change rien.

En 2005, 5% des élèves expriment l'idée que les conditions ne sont pas réunies pour que la situation présentée évolue car ils l'assimilent à une pile qui ne peut pas fonctionner (« **pile** »).

H41 : Il n'y a pas de lien extérieur (fil) entre les lames; donc il n'y a pas de déplacement d'électrons pour avoir une pile.

H17 : Les métaux ne se touchent pas donc les électrons ne pourront pas circuler car l'air n'est pas conducteur.

Cette même année, deux élèves (1%) expriment l'idée que parce que les espèces sont déjà présentes, bien qu'il s'en forme, la composition ne change pas, ce qui est contradictoire (« **1 sens** »).

H29 : La réaction entre les ions cuivre et la lame de plomb va produire des ions plomb et du cuivre à l'état solide. La composition ne change donc pas.

IV-1.2.3.6.2) Un solide « produit » étant absent

L'énoncé fournit une équation chimique mettant en jeu deux couples oxydant réducteur (cation métallique-métal), sans donner la constante d'équilibre. Le système comporte les deux cations en quantités égales et le métal situé du côté gauche de l'équation de réaction.

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de lames de plomb et de lames de cuivre.

A partir de cela on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chaque mélange va changer. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

b) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de plomb.

La composition du mélange va-t-elle changer ?

☐ oui, comment ?

☐ non, pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir, pourquoi ?

La réponse correcte est « on ne peut pas savoir », avec une justification du type suivant : en l'absence de K, on ne peut pas vérifier si le sens d'évolution est bien le sens direct ($Q_{ri}=1$, a-t-on $Q_{ri}<K$?), seul sens réalisable étant donné la composition initiale. On peut s'attendre à ce que certains élèves choisissent la réponse « oui » en proposant l'évolution dans le sens direct, en se fondant sur l'équation chimique.

Les catégories de réponses

Les justifications ont été classées à partir des mêmes considérations que celles qui ont été effectuées au cours des analyses précédentes. Cela conduit aux catégories suivantes :

- Justification faisant appel à une utilisation quantitative ou qualitative du critère d'évolution, codée **critère**
- Justification faisant référence à l'équation chimique, codée **équation**
- Justification mentionnant une évolution sans participation de l'élément cuivre, codée **évol sans**
- Justification faisant référence aux quantités en présence, codée **qtt**
- Autre

Les résultats

Les choix effectués par les élèves figurent dans le tableau suivant.

Tableau 36 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses				effectif
	oui	non	on ne peut pas prévoir	absence de réponse	
2004	81% (76)	6% (6)	10% (9)	3% (3)	N=94
2005	75% (106)	13% (19)	6% (9)	5% (7)	N=141

Une grande majorité (les trois quart ou plus) répond « **oui** » et considère que la composition du système change. D'une année sur l'autre la proportion de réponses « **non** » est variable mais reste petite, tout comme celle de la réponse correcte « **on ne peut pas savoir** ».

Examinons les justifications fournies par les élèves.

Tableau 37 : Justifications des réponses pour toutes les catégories

réponse	année (fréquence)	JUSTIFICATIONS					
		critère	équation	évol sans	qtt	autre	sans
« oui »	2004 (81%)		53%	10%	6%	9%	3%
	2005 (75%)		51%	6%	11%	6%	1%
« non »	2004 (6%)		1%	1%		3%	1%
	2005 (13%)		5%		<1%	6%	<1%
« peut pas prévoir »	2004 (10%)	7%				3%	
	2005 (6%)	2%	<1%	<1%	<1%	<1%	1%

Les élèves qui répondent « **on ne peut pas savoir** » sont peu nombreux (10% et 6%). Certains s'appuient sur le critère d'évolution en disant à juste titre, qu'il ne peut être appliqué puisque K n'est pas donné (7% et 2%).

G20 : En ne considérant que les espèces présentes la réaction $Pb(s) + Cu^{2+}(aq) = Cu(s) + Pb^{2+}(aq)$ pourrait se produire; Cependant on ne connaît pas la constante de réaction de cette transformation qui pourrait très bien évoluer dans l'autre sens ou ne pas évoluer.

G28 : Ça dépend de la constante d'équilibre K et de Qri.

Plus de la moitié (53% et 51%) des élèves, ayant répondu « **oui** », considère que le système va évoluer dans le sens direct, c'est-à-dire former du cuivre. Ils s'appuient sur l'écriture de l'équation de réaction.

E27 : L'équation de la réaction est $Pb(s) + Cu^{2+}(aq) = Cu(s) + Pb^{2+}(aq)$. La lame de plomb réagit avec les ions cuivre (II) et il apparaît du cuivre (sur la lame de plomb) et des ions Pb.

E37 : Les atomes de plomb vont réagir avec les ions cuivre (II) pour former du cuivre et des ions plomb. Donc $[Cu^{2+}]$ va diminuer, $[Pb^{2+}]$ va augmenter et du cuivre solide va se former sur la lame de plomb.

Chaque année une petite proportion d'élèves envisage une évolution du système sans la participation de l'élément cuivre (« **évol sans** », 10% et 6%).

E11 : La solution d'ions plomb réagit avec la lame de plomb. Un échange d'électrons a lieu.

G21 : Les ions plomb vont réagir avec la lame ou bien lame de plomb va libérer des ions plomb ou bien les ions plomb se réduire en plomb sur la lame.

Un certain nombre d'élèves fait appel aux quantités de matière en présence souvent pour invoquer leur différence, sans toutefois parler de transformation chimique (« **qtt** » 6% et 11%).

H65 : Le plomb étant en plus grande quantité dans la solution la composition du mélange risque d'être changée.

Les élèves répondant « **non** » sont peu nombreux (6% et 13%) ; leurs justifications sont diverses. En 2005, 5 des élèves (4%) ayant coché la réponse « non » donnent en fait une justification indiquant plutôt qu'il se produit une transformation chimique dans le sens direct de l'équation.

IV-1.2.3.6.3) Les deux « réactifs » étant absents

L'énoncé fournit une équation chimique mettant en jeu deux couples oxydant réducteur (cation métallique-métal) sans donner la constante d'équilibre. Le système comporte initialement le cation et le métal situé à droite dans l'équation chimique.

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, de lames de plomb et de lames de cuivre.

A partir de cela on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chaque mélange va changer. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

d) On plonge une lame de cuivre correspondant à environ 0,10 mol d'atomes dans 100 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange va-t-elle changer ?

☐ oui, comment ?

☐ non, pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir, pourquoi ?

La réponse correcte est « oui ». On peut justifier en disant que le quotient de réaction tend vers l'infini donc est supérieur à la constante d'équilibre ce qui implique une évolution dans le sens inverse, ou que toutes les espèces devant être présentes dans l'état d'équilibre il faut qu'il se forme les espèces situées à gauche du signe « = ».

Les catégories de réponses

Les justifications ont été classées selon qu'elles font appel au critère d'évolution, à l'équation de réaction, aux quantités en présence comme pour les énoncés similaires où une espèce était absente. Cela conduit aux catégories suivantes :

- Justification faisant appel à une utilisation quantitative ou qualitative du critère d'évolution, codée **critère**
- Justification faisant référence à l'équation chimique, codée **équation**
- Justification faisant référence aux quantités en présence, codée **qtt**
- Autre

Les résultats

Les choix effectués par les élèves figurent dans le tableau suivant.

Tableau 38 : Résultats par catégories de réponses

année	catégories de réponses				effectif
	oui	non	on ne peut pas prévoir	absence de réponse	
2004	62% (58)	16% (15)	18% (17)	4% (4)	N=94
2005	54% (76)	25% (35)	13% (18)	9% (12)	N=141

On constate que la majorité des élèves choisit la réponse attendue « oui » (62% et 54%). La proportion d'élèves choisissant « non » est de 16% en 2004 et 25% en 2005. 18% en 2004 et 13% en 2005 pensent qu'on ne peut pas prévoir.

Voyons les justifications apportées.

Tableau 39 : Justifications des réponses pour toutes les catégories

réponses	année (fréquence)	JUSTIFICATIONS				
		critère	équation	qtt	autre	sans
« oui »	2004 (62%)	5%	44%	1%	10%	2%
	2005 (54%)	1%	37%	3%	10%	3%
« non »	2004 (16%)		12%		4%	
	2005 (25%)	1%	12%	2%	5%	3%
« peut pas savoir »	2004 (18%)	3%	10%		3%	1%
	2005 (13%)	1%	5%	1%	4%	2%

Justifications des réponses « oui ».

Les justifications les plus nombreuses (« **équation** ») ne font appel qu'à l'équation de réaction (44% en 2004 et 37% en 2005). Il peut être question de l'équation chimique ou des espèces qui réagissent.

H78 : Le système chimique va évoluer dans le sens indirect c'est-à-dire qu'il va se former du Pb et des ions Cu^{2+} .

E27 : le mélange change très peu car l'équation ne s'effectue pas bien dans ce sens. L'équation est $\text{Cu(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) = \text{Pb(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Il y a donc très peu de Cu^{2+} et Pb(s) qui apparaissent.

H52 : La lame de cuivre va réagir avec les ions plomb si la réaction se fait dans le sens indirect.

Notons les réserves avec lesquelles certains élèves comme E27 ou H52 expriment leur prévision. Cela marque une certaine réticence à envisager une évolution dans le sens inverse.

Peu d'élèves argumentent en utilisant le quotient de réaction ou le fait que le système doit parvenir à un état d'équilibre chimique (« **critère** »), 5% en 2004 et 1% en 2005.

G20 : $Q = [\text{Pb}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = +\infty$ (ou $1/Q = 0$) donc $K > 1/Q$ ou $K < Q$ donc la transformation évolue dans le sens indirect de l'équation écrite donc il y aura apparition de Cu^{2+} et Pb(s) et disparition de Pb^{2+} et Cu .

Quelques élèves évoquent les quantités de matière en présence, sans qu'on puisse toujours affirmer qu'ils envisagent une transformation chimique (« **qtt** », 1% et 3%).

H5 : Le nombre de mole en atomes de plomb est plus faible que celui de cuivre.

Parmi les autres réponses figurent des justifications qui montrent que l'élève a envisagé une évolution dans le sens direct (2 élèves en 2004, 4 en 2005), comme si une évolution dans le sens inverse n'était pas possible.

Justifications des réponses « non ».

Majoritairement les élèves qui ont choisi « **non** » considèrent qu'une évolution dans le sens inverse n'est pas possible parce que la réaction inverse ne l'est pas (12% chaque année, « **équation** »).

E25 : D'après l'équation donnée, le sens d'évolution n'est pas compatible avec les conditions initiales.

E56 : La réaction se fait entre les ions cuivre II et le plomb.

G21 : Car les ions plombs et la lame de cuivre ne peuvent pas réagir entre eux.

Justifications des réponses « on peut pas savoir ».

Parmi les élèves qui répondent « **on ne peut pas savoir** », 10% en 2004 et 5% en 2005 disent ne pas savoir si la réaction inverse peut se produire (« **équation** »).

E48 : Cela dépend si la réaction peut avoir lieu dans les deux sens : direct et inverse.

G11 : On ne sait pas si la lame de cuivre va réagir avec la solution d'ions plomb.

E40 : Si la réaction inverse $\text{Cu(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) = \text{Pb(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est impossible dans les conditions d'expérience, alors la composition du système ne varie pas. Si la réaction inverse est possible, formation de Cu^{2+} et Pb(s) .

H9 : On ne peut pas prévoir le résultat car le plomb ne réagira peut-être pas avec le cuivre ou inversement.

Aucun de ces élèves n'explique pourquoi il se demande si la réaction inverse est possible. Nous considérons qu'ils n'ont pas compris que le signe « = » dans l'équation chimique est là pour indiquer que deux réactions (directe et inverse) sont envisageables.

IV-1.2.3.6.4) Discussion des résultats

Nous effectuons une comparaison des réponses aux trois questions qui viennent d'être examinées. Dans les trois cas la composition initiale du système était donnée, l'équation chimique était fournie mais pas la constante d'équilibre. Une première constatation s'impose : à plus de 85% chaque année et quelle que soit la situation envisagée, les élèves n'ont pas fait appel au critère d'évolution, alors qu'on ne pouvait pas résoudre la question sans cela.

Lorsque toutes les espèces sont présentes, il est nécessaire de recourir au critère d'évolution, ce qui provoque la perplexité des élèves (cf § IV-1.2.3.6.1). Seulement 12% des élèves en 2004 et 5% en 2005 reconnaissent cette nécessité. Par ailleurs le même argument, l'idée qu'il y a deux réactions inverses conduit certains à dire qu'il y a évolution, d'autres qu'il n'y en a pas et les derniers qu'il n'est pas possible de se prononcer. Cet argument est utilisé par 26% des élèves en 2004 et 31% en 2005. D'autre part parmi ceux qui parlent d'un seul sens d'évolution (13%) tous ne précisent pas duquel il s'agit.

Lorsqu'il manque une (ou deux) espèce, majoritairement les élèves pensent que le système va évoluer. Cependant ils sont moins nombreux (62% et 54%) à le penser si les espèces manquantes sont les « réactifs » que s'il s'agit d'un « produit » (81% et 75%). Les différences sont significatives chaque année, la probabilité pour que les différences entre les résultats soient dues au hasard est $p=0,03$ ($\chi^2=8,9$) en 2004 et $p=0,003$ ($\chi^2=14$) en 2005. Plus de 50% (53% en 2004 et 51% en 2005) justifient leur réponse en indiquant que le système évolue dans le sens qui forme l'espèce manquante lorsqu'il s'agit du sens direct tandis qu'ils ne sont plus que 44% et 37% à le dire s'il s'agit du sens inverse. Dans le cas des deux « réactifs » manquants, chaque année 12% d'élèves pensent que le système n'évolue pas car une évolution

dans le sens inverse est impossible et certains (10% et 5%) disent qu'ils ne savent pas si la réaction inverse peut se produire. Ces résultats montrent que l'idée qu'une transformation puisse avoir lieu dans le sens inverse rencontre quelque résistance et que les élèves n'ont pas facilement recours au critère d'évolution pour décider de l'évolution d'un système.

IV-1.2.3.7) Récapitulatif

Dans le tableau 40 sont reportées les fréquences d'utilisation du critère d'évolution en réponse aux questions comportant une demande de prévision. Les résultats repérés par la même couleur correspondent à une même population d'élèves.

Comme nous l'avons noté lors de l'analyse des réponses à chaque question, les résultats de l'année 2004 sont nettement différents de ceux obtenus en 2003 et 2005. Il semble que la population interrogée en 2004 soit d'un niveau moyen un peu plus faible que celles testées les deux autres années.

Pour les trois premières questions (L1 à L3) la constante d'équilibre ne figure pas dans l'énoncé. La consultation de ces trois premières lignes montre que les élèves dans leur grande majorité ne songent pas à faire appel au critère d'évolution pour prévoir l'évolution d'un système chimique ou pour dire qu'en l'absence de cette donnée il leur est impossible de prévoir ce qui pourrait se passer.

Les lignes L4 à L6 concernent les énoncés décrivant l'état initial d'un système hétérogène, pour lesquels on demande si la composition du système va changer. En 2003 et 2005, les proportions d'élèves faisant appel au critère sont du même ordre de grandeur (aux environs de 70%) pour les trois questions. Ils sont inférieurs à 50% en 2004 pour ces trois questions.

La ligne L7 concerne la question où deux sens d'évolution sont décrits sous forme d'événements susceptibles d'être observés. L'appel au critère d'évolution est en augmentation chaque année, de 40% en 2003 à 48% en 2004 pour devenir majoritaire en 2005 (56%). Cette proportion reste inférieure aux 73% relevés en 2005 pour la même population dans une situation où également toutes les espèces sont présentes initialement (L5). La probabilité pour que les différences entre les résultats de ces deux questions soient dues au hasard est $p=0,007$ ($\chi^2=10$). La formulation de la question a une influence sur la tendance des élèves à faire appel au critère d'évolution. Mentionner les événements susceptibles d'être observés (L7) incite davantage d'élèves à ne pas utiliser le critère d'évolution.

Tableau 40 : Utilisation du critère

	résultats analysés au §	résumé de l'intitulé	critère			pas critère		
			2003	2004	2005	2003	2004	2005
L1	IV-1.2.3.6.1	Hétérogène, 4 espèces sur 4 présentes, pas K		12%	5%		84%	90%
L2	V-1.2.3.6.2	Hétérogène, 3 espèces sur 4 présentes, pas K		7%	2%		90%	93%
L3	IV-1.2.3.6.3	Hétérogène, 2 espèces (les « produits ») présentes, pas K		8%	3%		88%	88%
L4	IV-1.2.3.3.2	Hétérogène, produit soluté absent	68%	47%	71%	28%	48%	28%
L5	IV-1.2.3.5	Hétérogène, toutes espèces présentes	72%	47%	73%	21%	41%	26%
L6	IV-1.2.3.4	Hétérogène, produit solide absent	68%	37%	69%	23%	41%	24%
L7	IV-1.2.3.1	Hétérogène, toutes espèces présentes, deux sens décrits	40%	48%	56%	59%	47%	35%
L8	IV-1.2.3.2	Homogène, toutes espèces présentes en quantités égales	66%	60%	69%	26%	33%	30%
L9	IV-1.2.3.3.1	Homogène, un produit absent	58%	48%	63%	31%	39%	34%

Les deux dernières lignes (L8 et L9) concernent un système homogène pour lequel toutes les espèces sont présentes en quantités égales (L8) ou pour lequel un produit est absent (L9). 60% ou plus selon les années font appel au critère lorsque toutes les espèces sont présentes (L8). Lorsqu'une espèce est absente (L9), les proportions sont un peu plus faibles (58% en 2003, 48% en 2004, 63% en 2005), cependant les différences de résultats entre les deux questions (pour chaque population d'élèves) ne sont pas significatives (2003 : $p=0,49$ $\chi^2=1,4$; 2004 : $p=0,16$ $\chi^2=3,6$; 2005 : $p=0,47$ $\chi^2=1,5$).

Réussite dans la mise en œuvre du critère

Voyons maintenant quels sont les taux de réponses satisfaisantes aux demandes de prévision, lorsque la constante d'équilibre est fournie (tableau 41). Les résultats repérés par la même couleur correspondent à une même population d'élèves.

Tableau 41 : Réussite dans la mise en œuvre du critère

	résultats analysés au §	résumé de l'intitulé	mise en œuvre du critère			dont réponses satisfaisantes		
			2003	2004	2005	2003	2004	2005
L1	IV-1.2.3.3.2	Hétérogène, produit soluté absent	68%	47%	71%	21%	28%	44%
L2	IV-1.2.3.5	Hétérogène, toutes espèces présentes	72%	47%	73%	11%	17%	29%
L3	IV-1.2.3.4	Hétérogène, produit solide absent	68%	37%	69%	0%	9%	7%
L4	IV-1.2.3.1	Hétérogène, toutes espèces présentes, deux sens décrits	40%	48%	56%	9%	12%	10%
L5	IV-1.2.3.2	Homogène, toutes espèces présentes en quantités égales	66%	60%	69%	50%	42%	52%
L6	IV-1.2.3.3.1	Homogène, un produit absent	58%	48%	63%	22%	22%	40%

La situation proposée correspondant à la troisième ligne de ce tableau est un cas limite d'application du critère d'évolution ; un faible taux de réussite était donc attendu. Les autres situations ne présentent pas de difficultés conceptuelles ou calculatoires si ce n'est la situation de la quatrième ligne où le quotient de réaction comporte une concentration élevée au carré. Cette situation (description des événements envisageables) correspond aux taux de réponses exactes les plus bas après le cas qui vient d'être cité (L3). Les élèves ont commis une kyrielle d'erreurs dont certaines dénotent des difficultés à sélectionner les données pertinentes et d'autres sont des erreurs de calcul.

Pour les situations proposées aux lignes L1, L2 et L6, l'analyse a montré une progression du taux de réponses satisfaisantes au cours des trois années (voir les paragraphes IV-1.2.3.3.2, IV-1.2.3.5 et IV-1.2.3.3.1), cependant moins de la moitié des élèves interrogés parvient au résultat correct. Les erreurs seront examinées plus en détail par la suite (cf § IV-2).

La situation mentionnée à la cinquième ligne du tableau (L5) conduit au plus fort taux de réponses satisfaisantes chaque année, ce taux atteignant 50% en 2003 et 2005.

Pour résumer, si la constante d'équilibre n'est pas fournie, très peu d'élèves songent à faire appel au critère d'évolution pour prévoir l'évolution d'un système. C'est encore vrai dans certaines situations où la constante d'équilibre est fournie, par exemple lorsque l'on décrit les événements susceptibles d'être observés.

Quand le critère est utilisé, plusieurs difficultés dans sa mise en œuvre apparaissent : modification de l'expression du quotient de réaction (cf § IV-1.2.3.3), erreurs de calcul du quotient (cf § IV-1.2.3.1, § IV-1.2.3.4, § IV-1.2.3.5), non prise en compte des données empiriques dans la prévision du sens d'évolution (cf § IV-1.2.3.4).

IV-1.3) Utilisation qualitative du critère d'évolution

Les élèves utilisent-ils le critère d'évolution de façon qualitative, sans conduire de calculs ?

Tableau 42 : Utilisation qualitative du critère d'évolution

	paragraphe				
année	IV-1.2.3.3.1	IV-1.2.3.3.2	IV-1.2.1	IV-1.2.2	IV-4.1
2003	2%	0%	9% et 6%	3%	8%
2004	2%	4%	5%	8%	14%
2005	3%	3%	4%	3%	11%

Ce type de raisonnement peut être facilement utilisé dans les situations où un soluté « produit » est absent initialement (cf § IV-1.2.3.3.1 et § IV-1.2.3.3.2). Les élèves qui le mettent en œuvre sont extrêmement minoritaires, moins de 4%.

Il est apparu également en réponse à d'autres questions.

Lorsqu'il s'agit de dire si la transformation était prévisible (cf § IV-1.2.1), une faible proportion d'élèves explique comment effectuer la comparaison du quotient à la constante d'équilibre, sans le calculer, et justifie alors le sens d'évolution du système. Ce type de raisonnement était ici possible parce que la connaissance de l'état final permettait d'inférer que la valeur initiale du quotient était inférieure ou supérieure à la constante d'équilibre.

Pour expliquer pourquoi un système n'évolue pas (cf § IV-1.2.2) ou pour donner les raisons de l'arrêt de la transformation (cf § IV-4.1), certains élèves n'effectuent pas le calcul du quotient de réaction et expliquent d'une phrase ce à quoi le calcul conduirait.

Au vu de ces résultats, il semblerait que la situation qui incite le plus d'élèves à raisonner de façon qualitative parmi celles qui ont été proposées, est l'arrêt de l'évolution d'un système parvenant à l'équilibre chimique.

IV-2) Raisonnements alternatifs à l'utilisation du critère d'évolution

Dans ce paragraphe, nous étudions les raisonnements alternatifs à l'utilisation du critère d'évolution, dans le but de répondre à la deuxième série de questions de recherche (cf § II).

2.1) Certains élèves pensent-ils que le sens d'évolution d'un système chimique est toujours le sens direct ?

2.2) Dans le cas où tous les nombres stœchiométriques sont égaux à un, certains élèves considèrent-ils que l'égalité des quantités de matière, dans l'état initial, des espèces chimiques situées de part et d'autre du signe « = » implique une absence de transformation ?

2.3) Font-ils appel à la valeur de la constante d'équilibre pour justifier le sens de la transformation ? (raisonnement ancien programme)

Les résultats sont rappelés dans les tableaux suivants.

Le tableau 43 regroupe les résultats des questions dans lesquelles l'une au moins des espèces était absente initialement.

Tableau 43 : Réponses aux questions « espèces manquantes »

§	intitulé		équation	qtt	évol sans	autre	total pas critère
IV-1.2.3.3.2	Hétérogène, « produit » soluté absent	2003	19%	4%	2%	2%	28%
		2004	25%	3%	8%	11%	47%
		2005	15%	1%	8%	3%	27%
IV-1.2.3.4	Hétérogène, « produit » solide absent	2003	9%	9%	0%	6%	23%
		2004	25%	7%	4%	7%	43%
		2005	14%	6%	3%	2%	24%
IV-1.2.3.3.1	Homogène, un « produit » absent	2003	15%	7%	4%	5%	31%
		2004	15%	1%	8%	5%	39%
		2005	15%	10%	10%	0%	34%
IV-1.2.3.6.1	Hétérogène, « produit » solide absent, pas K	2003					
		2004	53%	6%	10%	12%	81%
		2005	51%	11%	6%	7%	75%
IV-1.2.3.6.3	Hétérogène, 2 « réactifs » absents, pas K	2003					
		2004	44%	1%		12%	57%
		2005	37%	3%		13%	53%

Pour les deux questions sans K, ce sont les justifications des réponses « oui » qui ont été prises en compte.

Le tableau 44 regroupe les situations où l'on demande si la composition va changer alors que toutes les espèces sont présentes initialement.

Tableau 44 : Réponses aux questions « toutes espèces présentes »

§	intitulé		équation	qtt	2réac	K	autre	total pas critère
IV-1.2.3.5	Hétérogène, toutes espèces présentes	2003	6%	0%	4%		11%	21%
		2004	16%	8%	8%		9%	41%
		2005	16%	3%	2%		7%	26%
IV-1.2.3.1	Hétérogène, deux sens décrits	2003	31%	3%	0%	9%	16%	59%
		2004	20%	7%	5%	8%	7%	47%
		2005	10%	6%	6%	3%	10%	35%
IV-1.2.3.2	Homogène, quantités égales	2003	11%	11%	0%		4%	26%
		2004	18%	11%	2%		2%	33%
		2005	10%	16%	3%	2%	0%	30%

Nous présentons ci-après (tableau 45) les résultats d'une question pour laquelle toutes les espèces sont également présentes et où l'absence d'évolution est annoncée, les catégories de réponses étant un peu différentes.

Tableau 45 : Réponses à la question « toutes espèces présentes, pas d'évolution ».

§	intitulé		2réac	équil	pas ou plus réac	K	autre	total pas critère
IV-1.2.2	Hétérogène absence d'évolution annoncée	2003	3%	9%	0%	9%	13%	34%
		2004	2%	5%	5%	1%	13%	26%
		2005	3%	7%	3%	2%	15%	29%

IV-2.1) Raisonner avec l'équation chimique

La première des questions de recherche à propos des raisonnements alternatifs concerne la tendance des élèves à dire que le sens d'évolution est toujours le sens direct de l'équation chimique, bien que deux sens soient a priori envisageables lorsque toutes les espèces sont présentes initialement. Dans ce paragraphe nous allons examiner les différents raisonnements s'appuyant sur l'équation chimique, ils correspondent aux sous-catégories « équation », « évolution sans » et « 2réactions ».

IV-2.1.1) Catégorie équation

Selon la composition du système initial, les raisonnements relevant de cette catégorie prennent des formes un peu différentes.

Le système évolue toujours dans le sens direct

Pour les énoncés où toutes les espèces étaient présentes initialement (voir tableau 44 « toutes espèces présentes »), la sous-catégorie « équation » correspond à des réponses qui proposent une évolution dans le sens direct, le seul argument évoqué étant la capacité des espèces situées à gauche du signe « = », donc des « réactifs », à réagir entre elles. La capacité à réagir des espèces situées à droite du signe « = » est ignorée. Ce raisonnement est le plus fréquent des raisonnements alternatifs à une exception près, en 2005 dans le cas de la présence d'espèces en quantités égales pour lequel le raisonnement s'appuyant sur les quantités est plus fréquent.

Former l'espèce manquante

Pour les énoncés où une espèce (ou deux) est absente initialement, la sous-catégorie « équation » correspond à des réponses qui consistent à dire que le système évolue dans le sens qui forme l'espèce manquante (ou les deux). C'est la plus fréquente des réponses qui ne s'appuient pas sur le critère d'évolution (voir tableau 43 « espèces manquantes »), plus particulièrement lorsque la constante d'équilibre n'est pas fournie.

IV-2.1.2) Deux réactions se produisent

La catégorie « 2réactions » regroupe les réponses d'élèves qui envisagent les deux réactions. Ce type de réponse s'appuie sur l'équation de réaction, puisque ces élèves considèrent bien qu'elle indique que deux réactions chimiques ont lieu comme le précise un extrait de la réponse F12 (citée au § IV-1.2.3.1) « *D'après l'équation le $\text{Cu}_{(s)}$ réagit avec $2\text{Ag}^+_{(aq)}$ pour donner du $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $2\text{Ag}_{(s)}$ et inversement. Or initialement tous les produits sont présents donc la réaction a lieu dans les deux sens* ». Mais ceci les conduit soit à ne prévoir aucune évolution, soit à prévoir les deux sens d'évolution (dépôts métalliques différents par exemple, cf § IV-1.2.3.1).

Bien qu'incorrect ce type de réponse montre que ces élèves, moins nombreux que ceux appartenant à la catégorie « équation », ont conscience que le signe « = » utilisé dans l'écriture de l'équation chimique signifie autre chose que l'évolution dans le sens direct.

Pour expliquer la non évolution du système, l'explication correcte invoquant deux réactions dont les effets se compensent n'est donnée que par une très faible proportion d'élèves (3% au plus, cf § IV-1.2.2). Pour l'énoncé où toutes les espèces sont présentes initialement et où la constante d'équilibre n'est pas fournie, l'argument

des deux réactions est utilisé indifféremment pour justifier les trois réponses, évolution, pas d'évolution ou indétermination.

IV-2.1.3) Évolution sans former l'espèce manquante

Certains élèves proposent une évolution sans formation de l'espèce initialement absente (cf § IV-1.2.3.3 notamment) ; ces élèves s'appuient sur l'équation de réaction ou sur une demi-équation protonique ou électronique qu'ils écrivent dans le sens correspondant à l'évolution prévue. Cette catégorie est une variante de la catégorie « équation », assez étonnante puisqu'elle nie la conservation des éléments chimiques. La fréquence d'apparition de ce type de réponse est nulle ou très faible en 2003, elle varie entre 3% et 10% les deux autres années selon les énoncés. Ce raisonnement traduit une incompréhension profonde de la signification d'une équation chimique.

Que la transformation chimique étudiée mette en jeu acides et bases ou oxydants et réducteurs, on retrouve deux caractéristiques communes. Certains élèves envisagent une évolution qui concerne uniquement les espèces présentes initialement. Quelques-uns ne font pas figurer l'espèce absente dans l'équation chimique (extrait de la réponse B2 : $Ag^+ + Fe^{2+} = Ag$ car il n'y a pas d'ions Fe^{3+}).

D'autres restreignent l'évolution à celle d'un couple acido-basique ou oxydant-réducteur sans qu'on sache d'où provient le proton ou l'électron. L'origine de cette erreur est peut-être à trouver dans une manipulation fréquente des demi-équations protoniques ($AH = A^- + H^+$) et électroniques ($ox + ne^- = red$)¹³. Ces élèves sont peut-être aussi influencés par le fait que dans les cellules électrochimiques (piles ou électrolyseurs) les demi-équations électroniques ont un autre statut¹⁴. Cette erreur proviendrait donc d'une assimilation des demi-équations protoniques et électroniques à des équations chimiques. Les demi-équations électroniques peuvent avoir une

¹³ Celles-ci ont un caractère formel qui doit les différencier d'une équation chimique telle que $A+B=C+D$. Les entités H^+ , e^- ne peuvent pas être isolées alors que A, B, C ou D peuvent être mis en évidence dans le milieu. L'équation chimique peut être considérée comme un bilan signifiant qu'on trouve dans le milieu les 4 espèces (ou 3 au plus si les transformations sont totales). Au contraire les demi-équations protoniques et électroniques n'ont pas cette signification : elles résultent d'un découpage formel d'une équation chimique pour montrer qu'un proton est donné par l'acide d'un couple à une base d'un autre couple, de même qu'un électron est capté par l'oxydant d'un couple et fourni par le réducteur d'un autre couple. Il ne s'agit pas d'un « échange » entre les deux membres d'un même couple comme l'écrivent les élèves qui font cette erreur.

¹⁴ Ce sont en fait des équations électrochimiques puisqu'elles correspondent cette fois à un bilan comme une équation chimique, mais pour une interface conducteur électronique-solution. Elles représentent les deux bilans aux interfaces électrode-solution et cette fois c'est l'équation chimique globale qui n'a plus la même signification puisque les espèces situées d'un même côté de l'équation ne sont plus en contact.

signification empirique : lors du fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur, elles représentent ce qui se passe à chaque électrode, oxydation à l'une, réduction à l'autre, mais l'une ne va pas sans l'autre. Dans le cas des demi-équations protoniques, aucune signification empirique ne peut être attribuée à chaque demi-équation protonique prise séparément.

Pour conclure, des raisonnements reposant sur l'équation de réaction sont bien présents parmi les élèves qui n'utilisent pas le critère d'évolution, et correspondent principalement à une évolution dans le sens direct dans les cas où toutes les espèces sont présentes.

IV-2.2) Raisonner à l'aide des quantités de matière

La deuxième question de recherche à propos des raisonnements alternatifs concerne la tendance des élèves à dire que le système n'évolue pas lorsque toutes les espèces sont présentes initialement en quantités égales. Les analyses ont montré que les élèves faisaient référence aux quantités en présence dans d'autres cas (voir tableaux 43 et 44 pour un résumé). Dans ce paragraphe nous faisons le point sur ces raisonnements.

En ce qui concerne les énoncés où toutes les espèces sont présentes initialement en quantités inégales ou dans ceux où il manque une espèce, la sous-catégorie « quantité » regroupe des réponses où il est question de quantités ou de concentrations. Certaines réponses se fondent sur les différences de valeur entre quantités de matière pour prévoir le sens d'évolution (cf § IV-1.2.3.1) ou un changement sans indiquer clairement le sens de la transformation chimique envisagée. D'autres réponses de cette catégorie mentionnent un changement sans parler de transformation chimique. (F7 : « *Lorsque une espèce chimique est mélangée avec une autre sa concentration n'est plus la même* » cf § IV-1.2.3.3.1). Il est difficile de dire si ces élèves ont compris qu'une transformation chimique était envisagée, ils ne voient peut-être qu'un simple mélange d'espèces chimiques. Ces types de raisonnement varient selon les questions et les années de 1% à 11% et restent peu répandus.

La sous-catégorie « même quantité » correspond à des réponses qui ne prévoient pas d'évolution parce que toutes les espèces présentes sont en quantités égales. Ce raisonnement est effectué par 11% à 16% des élèves interrogés selon les années pour l'énoncé où figurait la constante d'équilibre (cf § IV-1.2.3.2). On le trouve en

proportions voisines (13% en 2004 et 9% en 2005) lorsque la constante d'équilibre n'est pas fournie (cf § IV-1.2.3.6.1). Cette façon de raisonner bien que peu répandue est néanmoins présente.

IV-2.3) Reasonner avec la valeur de K.

La troisième question de recherche à propos des raisonnements alternatifs concerne la tendance des élèves à utiliser un raisonnement correspondant à l'ancien programme. Ce raisonnement qui consistait à dire qu'une évolution est possible en regardant uniquement la valeur de la constante d'équilibre sans tenir compte de la composition du système correspond aux réponses placées dans la catégorie « K ». Ce raisonnement est encore présent en 2003 (inférieur à 10%)(cf § IV-1.2.3.1) ; il devient quasiment inexistant en 2005 (cf tableau 44). Ce mode de raisonnement n'a pas perduré.

IV-3) Relations entre registre empirique et modèle

Dans ce paragraphe nous répondons à la troisième série des questions de recherche, relatives aux relations entre le registre empirique et le registre des modèles. Elles concernent la distinction entre transformation et réaction chimique, la cohérence entre une prévision d'évolution issue de l'application du critère et la composition initiale du système, l'expression du quotient de réaction dans le cas de systèmes hétérogènes.

IV-3.1) Distinction entre transformation et réaction chimique

En 2003 et 2004, une question a été posée pour tenter de cerner ce qu'est une transformation chimique pour les élèves.

IV-3.1.1) Comment les élèves décrivent-ils une transformation ?

En 2003, une équation chimique mettant en jeu deux couples acido-basiques en solution aqueuse est fournie. Un tableau récapitule la composition du système comportant toutes les espèces chimiques dans l'état initial et dans l'état final, et on demande « quelle transformation chimique a eu lieu ? ».

La transformation évoquée dans le questionnaire A a lieu dans le sens inverse de l'équation, puisque les quantités des « réactifs » dans l'état final sont supérieures à ce qu'elles étaient dans l'état initial et corrélativement les quantités des « produits » dans l'état final sont inférieures à ce qu'elles étaient dans l'état initial. La

transformation étudiée dans le questionnaire B a lieu dans le sens direct (voir annexe 2).

La réponse attendue est du type : la transformation a eu lieu dans le sens inverse de l'équation car les quantités de matière de A^- et BH dans l'état final ont diminué par rapport à l'état initial et celles de AH et B^- ont augmenté (pour le questionnaire A). La transformation a eu lieu dans le sens direct de l'équation car les quantités de matière de RO^- et NH_4^+ dans l'état final ont diminué par rapport à l'état initial et celles de ROH et NH_3 ont augmenté (pour le questionnaire B).

Catégories de réponses

Les réponses ont été classées de la façon suivante :

- celles où figure l'idée de sens de la transformation et la mention d'une variation des quantités de matière, réponses codées **sens et qtt**.
- celles où figure l'idée de sens de la transformation, réponses codées **sens**
- celles où figure la mention d'une variation des quantités de matière, réponses codées **qtt**.
- celles où ne figure ni l'idée de sens de la transformation ni la mention d'une variation des quantités de matière, réponses codées **ni sens ni qtt**.

Les résultats

Tableau 46 : Résultats par catégories de réponses

Nature de la réponse	sens et qtt	sens	qtt	ni sens ni qtt	absence
Nombre de réponses (N=102)	12	20	2	65	3
pourcentages	12%	20%	2%	64%	3%

Sur 102 questionnaires collectés, seuls 3 élèves ne répondent pas.

Voyons plus en détail la façon dont les élèves répondent.

Réponses mentionnant **le sens et les quantités**

Toutes ces réponses (12 sur 102) font mention du sens de la transformation en s'appuyant sur les variations de quantités de matière.

Le sens de la transformation est indiqué sous différentes formes. Deux réponses sont conformes à ce qui était attendu, les variations de quantités de matière sont annoncées, le sens de la transformation en découle en référence à l'écriture de l'équation chimique, il est précisé si les espèces chimiques ont été formées ou consommées.

B16 : Les quantités de RO^- et de NH_4^+ ont diminué tandis que celles de ROH et NH_3 ont augmenté. Il s'est donc produit la transformation correspondant au sens direct de l'équation donnée. RO^- et NH_4^+ sont les réactifs et ROH et NH_3 les produits.

Cinq élèves répondent en utilisant le terme « réaction » au lieu de transformation tout en donnant un sens correct et en faisant référence aux variations de quantités de matière.

B22 : Il s'agit d'une réaction acido-basique puisqu'il y a transfert de protons H^+ . Les couples mis en présence sont ROH/RO^- NH_4^+/NH_3 . Ici les quantités de RO^- et NH_4^+ diminuent tandis que les quantités de ROH et NH_3 augmentent, la réaction se fait dans le sens direct.

B32 : $[RO^-]$ et $[NH_4^+]$ ont augmenté, alors que $[ROH]$ et $[NH_3]$ ont diminué. Donc la transformation est une réaction acido-basique dans le sens direct de l'équation.

Enfin les cinq autres réponses mentionnent les variations de quantités de matière, et indiquent le sens d'évolution du système à l'aide de l'équation chimique. Ils confèrent donc à cette représentation symbolique une signification en terme de sens d'évolution.

B42 : $[RO^-]$ et $[NH_4^+]$ diminuent donc ils réagissent. $[ROH]$ et $[NH_3]$ augmentent donc il se crée des produits alors $RO^- + NH_4^+ = ROH + NH_3$.

A30 : Dans l'état final $n(AH)=0,0646$ mol alors que $n(B^-)=0,115$ mol soit $n_i(AH)<n_f(AH)$ La transformation chimique a donc eu lieu dans le sens inverse. $AH + B^- \longleftarrow A^- + BH$.

Réponses mentionnant **le sens**

Certaines réponses (13) indiquent le sens de la transformation en écrivant l'équation chimique ou les demi-équations protoniques, écrites de manière à respecter le sens de la transformation subie par le système.

B27 : Il y a eu une réaction chimique entre les ions RO^- présents dans le phénolate de sodium et les ions NH_4^+ présents dans la solution de chlorure de sodium. Une transformation acido basique a eu lieu entre RO^- et NH_4^+ . $RO^- + NH_4^+ = ROH + NH_3$.

A2 : C'est une réaction acido-basique, car les 2 demi réactions sont $BH=B^-+H^+$ et $H^++A^-=AH$, on observe une perte ou 1 gain de proton.

D'autres réponses font appel à la modification des entités chimiques pour décrire le sens de la transformation.

B14 : Les molécules RO^- et NH_4^+ ont réagi entre eux pour produire du ROH et du NH_3 .

A14 : C'est une réaction acido-basique, AH a perdu un proton H^+ pour devenir A^- et B^- a gagné un proton H^+ pour devenir BH .

Réponses mentionnant **les quantités**

Deux réponses citent uniquement les variations de quantités de matière.

A28 : Une réaction acido-basique a eu lieu puisque les solutions ont réagi entre elles. Les quantités d' AH et B^- ont augmenté alors que celles d' A^- et BH ont diminué.

Réponses ne mentionnant **ni le sens ni les quantités**

Les réponses où ne figurent ni l'idée de sens de la transformation, ni les variations des quantités de matière sont majoritaires (65 sur 102). En outre la quasi totalité (58 sur 65) mentionne le caractère acido-basique du phénomène.

Vingt-six réponses identifient transformation et réaction en utilisant des expressions telles que « la transformation chimique est une réaction acido-basique », « c'est une réaction acido-basique » ou « il s'agit d'une réaction acido-basique ».

Trente-deux réponses ne comportent pas de lien entre transformation et réaction et se prononcent uniquement sur le caractère acido-basique de la transformation ou de la réaction qui s'est produite.

B35 : Une réaction acido-basique a lieu.

B46 : Transfert de proton donc réaction acido-basique.

A17 : La transformation chimique qui a eu lieu est une transformation acido-basique.

A29 : Il y a eu des transformations acido-basiques car il y a eu des transferts de H^+ .

A55 : Réaction acido-basique.

Discussion des résultats

Toutes catégories confondues, il apparaît qu'une grande partie des élèves a répondu à la question posée en précisant la nature acido-basique du phénomène (79 sur 102, soit 77%) sans s'exprimer sur le sens de la transformation (64% des élèves). Il s'avère que la formulation de la question est à revoir pour qu'elle apparaisse bien comme une question sur le sens de la transformation.

D'autre part on a pu voir à travers certaines réponses que des élèves utilisent de façon équivalente ou synonyme les termes transformation et réaction. Une autre analyse des mêmes données montre que la transformation est confondue avec la réaction (44%) ou l'équation chimique (12%). 36% des réponses utilisent l'un ou l'autre des deux termes (transformation ou réaction) sans qu'on puisse conclure à une assimilation, ni à une distinction. Une seule réponse différencie clairement les deux termes.

IV-3.1.2) Comment les élèves évoquent-ils le sens d'une transformation ?

En 2004, la forme de la question a été totalement modifiée pour aboutir à un choix entre quatre réponses possibles (question à choix unique). Les quatre phrases proposées sont pour trois d'entre elles proches des réponses d'élèves obtenues en 2003.

L'énoncé commence par l'équation chimique avec la constante d'équilibre associée, la description du mélange effectué, et se poursuit par un tableau où figurent la composition de l'état initial et celle de l'état final. L'énoncé se termine de la manière suivante :

a) Le système chimique a subi une transformation acido-basique. Parmi les quatre propositions suivantes, laquelle vous paraît le mieux caractériser cette transformation chimique ? Cochez la case devant le numéro de la proposition que vous retenir.

☐ ① La transformation qui a eu lieu est $\text{RO}^- + \text{NH}_4^+ = \text{ROH} + \text{NH}_3$.

☐ ② La transformation qui a eu lieu est $\text{RO}^- + \text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{ROH} + \text{NH}_3$.

☐ ③ La transformation qui a eu lieu est une réaction acido-basique dans le sens inverse entre RO^- et NH_4^+

☐ ④ La transformation a eu lieu dans le sens inverse de l'équation $\text{ROH} + \text{NH}_3 = \text{RO}^- + \text{NH}_4$.

Ces quatre propositions présentent une caractéristique commune, elles parlent toutes du sens de la transformation. Les deux premières identifient la transformation à une équation chimique, représentation symbolique associée à deux réactions chimiques inverses (pour ①) ou à une réaction chimique (pour ②) ; la troisième identifie la transformation à une réaction. Ces trois premières propositions ont tendance d'une façon ou d'une autre à confondre transformation et réaction chimiques. Seule la quatrième proposition ne comporte aucune affirmation incorrecte.

Résultats et discussion

Tableau 47 : Résultats du choix effectué par les élèves

numéros des propositions	①	②	③	④
nombres d'élèves (N=99 ¹⁵)	34	15	15	35
pourcentages	34%	15%	15%	35%

La proposition ① recueille autant de suffrages que la proposition ④, correcte. Huit élèves non décomptés, n'ont pas pu choisir entre ces deux propositions ce qui incite à penser qu'ils n'ont pas compris la nature de la différence entre ces deux propositions.

¹⁵ 107 élèves ont répondu à cette question, mais 8 d'entre eux ont choisi deux propositions (malgré la consigne), les propositions ① et ④. Ils n'ont pas été comptabilisés.

En regroupant les élèves qui ont choisi une des trois premières affirmations, qui toutes assimilent la transformation à une réaction ou à sa représentation symbolique, on peut dire que près de deux tiers des élèves (64%) ne font pas une distinction franche entre transformation et réaction.

IV-3.1.3) Pour conclure

Les deux questions dont les réponses viennent d'être analysées visaient à déterminer quelle description d'une transformation les élèves donnent. La première question posée aux élèves (en 2003), certes largement perfectible dans sa forme, montre cependant que 64% des élèves interrogés ne caractérisent pas une transformation par son sens en référence à une équation chimique, alors que 77% pensent à mentionner la nature acido-basique de la transformation. D'autre part les phrases écrites par les élèves montrent une confusion des termes transformation et réaction ou équation pour 56% d'entre eux. Cela est en accord avec les résultats de la question à choix unique¹⁶ posée en 2004 (64% des élèves ne distinguent pas les deux notions, voir paragraphe précédent).

Cette absence de différenciation est-elle un simple problème de vocabulaire ou bien traduit-elle une absence de séparation entre le registre du modèle et le registre empirique ?

L'examen des réponses à d'autres questions posées aux élèves nous a permis de le préciser.

IV-3.2) Cohérence entre prévision et données empiriques

Les élèves vérifient-ils qu'un sens d'évolution prévu par l'application du critère est cohérent avec la situation empirique initiale ? La situation concerne un système pour lequel un « produit » solide est absent initialement alors que les quantités des solutés sont telles que le quotient de réaction est supérieur à la constante d'équilibre. Cela conduit à une incohérence, le système devrait évoluer dans le sens inverse d'après le critère, mais la situation expérimentale ne le permet pas. L'incohérence n'est mise à jour que si l'on confronte la prévision à la composition du système. Dans le schéma résumant le fonctionnement du modèle thermodynamique (voir page 32), cela correspond à l'étape 4 qui confronte le sens conditionnel et la composition.

¹⁶ Quatre possibilités offertes, mais un seul choix demandé.

Un énoncé, celui dont les réponses ont été analysées au paragraphe IV-1.2.3.4 (p.103), correspond à cette situation. 13% des élèves interrogés en 2004, 11% en 2005, (aucun élève en 2003) disent qu'il n'y a pas d'évolution possible puisqu'il manque de l'argent, espèce nécessaire à une transformation du système dans le sens inverse. On constate donc que les élèves qui font une distinction entre ce qu'ils prévoient et ce qui est possible sont peu nombreux. Que le calcul du quotient soit exact ou pas, une proportion importante d'élèves selon les années¹⁷ (47%, 15%, 33%) prévoit une évolution dans le sens inverse, alors que ce n'est pas réalisable.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans les énoncés où un « produit » soluté est absent (cf § IV-1.2.3.3). Certains élèves (qui modifient l'expression du quotient de réaction) prévoient une évolution dans le sens inverse en dépit de l'absence d'un soluté nécessaire pour la réaliser (§ IV-1.2.3.3.1 : 13%, 11%, 11% ; § IV-1.2.3.3.2 : 26%, 1%, 9%).

Cette absence de confrontation entre la prévision issue de l'application du critère et les données expérimentales était attendue dans le cas de la situation comportant un « produit » solide absent ; notons qu'il s'agit d'une situation à la limite du programme. Dans le cas d'un soluté absent, l'erreur commise par certains élèves a conduit à une difficulté du même type. Ces résultats révèlent que ces élèves ne prennent pas en compte les données expérimentales pour s'assurer que leur prévision est réalisable. Cet oubli des données expérimentales montre qu'ils n'ont pas conscience que la prévision issue du modèle peut être incompatible avec la réalité parce qu'ils n'ont pas réalisé que les faits diffèrent d'un modèle qui permet de les interpréter.

IV-3.3) Expression du quotient de réaction

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à l'expression du quotient de réaction, à sa définition. Écrire l'expression du quotient de réaction est une étape qui peut être entièrement située dans le registre du modèle, puisqu'il suffit de connaître l'équation chimique (dans laquelle figure la mention des états physiques des espèces) pour le faire. Cependant nous avons fait l'hypothèse (cf § II) que certains élèves peuvent être influencés par la présence ou l'absence d'un solide, donc par la situation expérimentale et ne pas appliquer le code de modélisation correctement. Ils pourraient introduire une « concentration » aussi pour le solide et de ce fait modifier la définition, l'expression du quotient de réaction. Cela constitue alors une erreur lors

¹⁷ la proportion bien inférieure en 2004 est à mettre sur le compte d'un plus petit nombre d'élèves mettant en œuvre le critère d'évolution dans la population interrogée cette année-là.

de l'étape 2 du fonctionnement du modèle thermodynamique, l'étape expression et calcul du quotient.

Cette modification est présente de façon assez variable dans les réponses des élèves comme l'examen du tableau récapitulatif 48 le montre. La question présentée au paragraphe IV-1.2.3.5 semble favoriser cette erreur.

Tableau 48 : Modification du quotient de réaction par ajout de la « concentration » ou de la quantité de matière d'un solide

§	intitulé	2003		2004		2005	
		critère	dont MQR	critère	dont MQR	critère	dont MQR
IV-1.2.3.5	Hétérogène, toutes espèces présentes	72%	21%	47%	9%	72%	14%
IV-1.2.3.4	Hétérogène, produit solide absent	68%	4%	36%	1%	69%	10%
IV-1.2.3.3.2	Hétérogène, produit soluté absent	68%	0%	47%	1%	71%	4%
IV-1.2.3.1	Hétérogène, deux sens décrits	40%	0%	48%	6%	56%	6%
IV-1.2.2	Hétérogène, absence d'évolution annoncée	62%	6%	61%	6%	61%	8%

Les pourcentages repérés par la même couleur concernent la même population d'élèves.

Une autre modification de l'expression du quotient, a priori inattendue, a été révélée par l'analyse des réponses d'élèves. Dans le cas de systèmes où un soluté « produit » est initialement absent, certains élèves écrivent une expression du quotient de réaction où ne figure pas la concentration du soluté absent. Le soluté étant absent du milieu réactionnel (du registre empirique), ils l'éliminent aussi dans le quotient (dans le registre du modèle). Cette erreur, comme la précédente, fait dépendre la définition d'un élément du modèle de la composition du registre empirique. Cela constitue une erreur dans l'étape expression et calcul du quotient, étape 2 du fonctionnement du modèle thermodynamique.

Cette modification du quotient de réaction dans le cas de l'absence d'un soluté est présente dans les réponses à deux questions (voir tableau 49).

Tableau 49 : Modification du quotient de réaction par omission de la concentration d'un soluté absent

§	intitulé	2003		2004		2005	
		critère	dont MQr	critère	dont MQr	critère	dont MQr
IV-1.2.3.3.1	Homogène, un produit soluté absent	58%	33%	48%	20%	63%	15%
IV-1.2.3.3.2	Hétérogène, produit soluté absent	68%	43%	47%	11%	71%	18%

Ces deux questions ont été traitées chaque année par deux populations d'élèves différentes. L'erreur est fréquente en 2003, diminue un peu les années suivantes, mais reste présente. Si l'on rapporte le nombre d'élèves qui commettent cette erreur au nombre d'élèves qui mettent en œuvre le critère, on obtient les valeurs suivantes (tableau 50).

Tableau 50 : Proportions d'élèves qui commettent l'erreur MQr soluté parmi les élèves mettant en œuvre le critère

MQr soluté	2003	2004	2005
IV-1.2.3.3.1	57%	42%	24%
IV-1.2.3.3.2	63%	23%	25%

Cela montre une diminution de cette erreur au fil des années, néanmoins plus d'un élève sur cinq qui met en œuvre le critère d'évolution commet l'erreur de modifier l'expression du quotient de réaction dans le cas d'un soluté absent.

IV-4) Appropriation des modèles

Dans ce paragraphe nous répondons à notre dernière question de recherche qui porte sur la façon dont les élèves expliquent l'arrêt d'une transformation chimique, nous cherchons notamment à savoir s'ils font appel aux modèles cinétiques et au modèle thermodynamique et comment.

IV-4.1) Explication de l'arrêt d'une évolution

Cette question a été posée chaque année avec quelques variations dans la formulation. La partie commune de l'énoncé commence par l'équation chimique avec la constante d'équilibre associée, la description du mélange effectué, se poursuit avec la donnée d'un tableau où figurent la composition de l'état initial et celle de l'état final, en quantités de matière. Il s'agit d'un mélange de deux acides et bases conjugués, toutes les espèces chimiques étant présentes dans les deux états du système.

En 2003 et 2005 la question est « comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ? ». Compte tenu du nombre important de réponses exprimant l'idée que la transformation est totale en 2003, la question a été reformulée en 2004 selon « comment expliquez-vous que les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps ? ».

En 2003, cette question figure dans les questionnaires A et B. Dans le questionnaire A la transformation a lieu dans le sens inverse de l'équation chimique, tandis que dans le questionnaire B elle a lieu dans le sens direct. En 2004 et 2005, cette question concerne une transformation ayant lieu dans le sens inverse.

Catégories de réponses

La catégorisation des réponses obtenues a pour objectif de répertorier les réponses qui utilisent le modèle thermodynamique et, ou les modèles cinétiques, ainsi que les raisonnements alternatifs. Plusieurs types de réponses sont attendus. On attend que les élèves prouvent, par un calcul du quotient de réaction dans l'état final, l'égalité de ce quotient avec la constante d'équilibre pour en déduire que le système est en état d'équilibre chimique. On attend également qu'ils parlent de l'égalité des vitesses des réactions inverses simultanées ou de la fréquence des chocs efficaces qui ne modifient pas la composition du système. Il s'agit donc de repérer les réponses qui mettent en œuvre le critère d'évolution, celles qui mentionnent les vitesses des réactions inverses ou la fréquence des chocs efficaces entre particules.

Les réponses fournies ont été d'abord classées en deux grandes catégories :

- celles qui font appel au critère d'évolution en calculant le quotient de réaction dans l'état final et vérifiant qu'il est égal à la constante d'équilibre ou bien qui disent que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, réponses codées **critère**.
- celles qui ne mentionnent pas l'égalité entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre, réponses codées **pas critère**.

Un deuxième examen des réponses conduit à distinguer des sous-catégories exclusives en s'intéressant particulièrement aux éléments des modèles cinétiques mis en jeu. Les trois premières sous-catégories sont directement issues de l'analyse des modèles cinétiques (voir pages 33, 34) ; les sous-catégories suivantes « équilibre », « TT », « plus réaction » ont par contre émergé de l'examen des données.

- réponses qui mentionnent l'état d'équilibre et font allusion à deux réactions inverses, éventuellement avec la même vitesse ou utilisent l'expression équilibre dynamique, codées **équilibre dynamique**
- réponses où le mot équilibre n'est pas mentionné, mais deux réactions sont évoquées ou « la réaction dans les deux sens », éventuellement avec la même vitesse, codées **2réactions**
- réponses où il est question de chocs efficaces entre particules, codées **chocs**
- réponse mentionnant le terme équilibre sans autre argument, réponses codées **équilibre**
- réponses exprimant l'idée que la transformation est totale ou mentionnant un réactif limitant, codées **TT**
- réponses exprimant l'idée qu'il n'y a plus de réaction, il ne se passe plus rien, sans qu'il soit question de réactif limitant, codées **plus réaction**
- réponses **autres**

Les résultats

Tableau 51 : Résultats par catégories de réponses et par année

catégories	Année 2003		Année 2004		Année 2005	
critère $Q_r = K$	18	18%	18	17%	24	17%
Pas critère	75	74%	85	79%	103	73%
Absence de réponse	9	9%	4	4%	14	10%
effectif total	N=102		N=107		N=141	

Remarquons que la réponse mentionnant l'égalité du quotient de réaction et de la constante d'équilibre (**$Q_r = K$**) est largement minoritaire durant les trois années, fournie par moins d'un élève sur cinq. Les réponses n'utilisant pas cet argument sont les plus nombreuses, environ trois quart des élèves chaque année.

Les résultats tenant compte des différents arguments qui viennent d'être présentés figurent dans le tableau récapitulatif (tableau 52) ci-après.

Tableau 52 : Répartition des réponses par sous-catégories

catégorie	Sous-catégorie	2003	2004	2005
critère	Qr=K (dont Qr calculé)	18% (10%)	17% (3%)	17% (6%)
dont	Équilibre dynamique	3%	7%	1%
	2 réactions	1%	0	0
	Équilibre	10%	7%	9%
	chocs	0	0	0
Pas critère		74%	79%	73%
dont	Équilibre dynamique	9%	17%	8%
	2 réactions	5%	6%	4%
	Équilibre	18%	23%	18%
	TT	31%	7%	28%
	Plus réaction	4%	15%	7%
	chocs	0	0	0
	Autre	7%	11%	9%
absence de réponse		9%	4%	10%
effectif		N=102	N=107	N=141

Catégorie **critère**

Notons que la somme des pourcentages des sous-catégories est inférieure au pourcentage de la catégorie « critère » car certains élèves n'ont donné aucun autre argument que l'égalité du quotient de réaction et de la constante d'équilibre.

Parmi les élèves qui répondent **Qr = K**, la plupart n'effectuent pas le calcul. Certains en restent à ce stade et d'autres complètent en disant que de ce fait le système est à l'équilibre chimique.

E40 : Les concentrations gardent une valeur constante lorsque le quotient de réaction =K.

H94 : La transformation cesse car le système a atteint l'équilibre :

$$Q_{req}=K=[A^-]_e[BH]_e/[AH]_e[B]_e=0,10.$$

Peu d'élèves évoquent deux réactions qui continuent à se produire et parmi eux certains font mention de la vitesse.

D28 : $Q_{rf} = ([B^-]_i \times [AH]_i) / ([BH]_i \times [A^-]_i) = 0,0646 \times 0,115 \times V^2 / (0,0364 \times 0,0204 \times V^2) = 10,00$ On a $Q_{rf} = K$ 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 réponses des 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. À l'état final : $Q_{rf} = (0,87 \times 1,1) / (0,33 \times 0,58) = 5$ $Q_{rf} = K$.

L'élève écrit que la transformation cesse puis qu'elle se fait dans les deux sens puis qu'elle ne varie plus. 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 les deux registres.

Catégorie **pas critère**

Parmi les réponses d'élèves qui ne mentionnent pas l'égalité du quotient de réaction avec la constante d'équilibre, certaines expliquent la fin de l'évolution en mentionnant deux réactions inverses (ou « la réaction dans les deux sens ») pour évoquer le caractère dynamique de l'état final (« **2reactions** »). Lorsque ces réponses précisent en outre qu'il s'agit d'un état d'équilibre, elles sont classées dans la sous-catégorie « **équilibre dynamique** ».

Sous-catégorie « **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.

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.

Sous-catégorie « **2reactions** »

D13 : Les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps car la réaction se fait dans les 2 sens.

H54 : Les deux réactions $AH + B^- \rightarrow A^- + BH$ et $A^- + BH \rightarrow AH + B^-$ se compensent. Il n'y a alors aucun changement de concentration.

Bien que les formulations employées ne soient pas toujours rigoureuses¹⁸, ces réponses montrent cependant que ces élèves dépassent la description empirique de la situation (l'immobilité, l'absence d'évolution) ; ils fournissent une explication qui relève du registre des modèles, en privilégiant des arguments cinétiques par rapport à des arguments thermodynamiques.

¹⁸ Il est préférable de parler de réactions opposées ou inverses ayant des vitesses égales que de réactions « qui se compensent » ; les réactions dont il est question ne sont pas toujours précisées.

Sous-catégorie « **équilibre** »

Certaines réponses comportent le terme d'équilibre (ce peut être le système mais aussi « la réaction », « la transformation ») sans autre argument.

A17 : La transformation cesse car la réaction atteint son état d'équilibre.

H32 : La transformation a atteint son équilibre donc elle n'évolue plus.

H120 : On a atteint un état d'équilibre.

Sous-catégorie « **TT** »

D'autres élèves considèrent que la transformation s'arrête parce qu'elle est totale, parce qu'il manque une espèce (le réactif limitant), en dépit de la donnée de l'état final dans lequel toutes les espèces sont présentes.

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.

H89 : Si la transformation cesse c'est dû à un manque d'un des composants.

H105 : La transformation cesse par épuisement du réactif limitant.

Sous-catégorie « **plus réaction** »

Une autre raison fournie par les élèves consiste à dire que l'arrêt de la transformation est dû au fait « qu'il n'y a plus de réaction ». Cet argument a été fourni par certains élèves comme seule explication à l'arrêt de la transformation.

D9 : Après un certain temps, la réaction est terminée ce qui explique que les concentrations gardent une valeur constante.

D12 : Après un certain temps, les concentrations des solutions gardent une valeur constante car elles ne réagissent plus ensemble.

Toutes catégories confondues (« critère » et « pas critère ») aucune réponse ne mentionne de chocs entre particules. Un très petit nombre (3 en 2003, 1 en 2004, 2 en 2005) évoque pourtant le niveau microscopique mais en plaçant à ce niveau des éléments macroscopiques tels que la réaction chimique, la vitesse de réaction.

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 restent 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.

Discussion des résultats

Ces résultats montrent que peu d'élèves (moins de 20%) utilisent le critère d'évolution pour expliquer l'arrêt de la transformation. Les deux grandes catégories de réponses (critère et pas critère) apparaissent avec des fréquences comparables

chaque année ; les différences entre l'année 2004 et les deux autres ne sont pas significatives (2003-2004, $p=0,30$, $\chi^2=2,4$; 2004-2005, $p=0,17$, $\chi^2=3,5$).

Les principales explications de l'arrêt de la transformation sont l'épuisement d'un réactif (31% en 2003, 28% en 2005) ou l'annonce d'un équilibre sans autre argument (23% en 2004).

Si on regarde la répartition des réponses par sous-catégories, on ne trouve pas de différences significatives entre les années 2003 et 2005 ($p=0,95$, $\chi^2=2,1$) pour lesquelles la question posée est la même. En 2004, la question est formulée autrement et les différences sont très significatives (2003-2004 $p=0,00015$, $\chi^2=30$; 2004-2005 $p=0,00053$, $\chi^2=25,9$). Peut-on attribuer ces différences à la formulation de la question ?

Parmi les réponses qui n'utilisent pas le critère d'évolution, on peut regrouper les sous-catégories de réponses de la catégorie « pas critère » en trois thèmes :

- cinétique pour « équilibre dynamique » et « 2réactions »,
- équilibre pour « équilibre »
- plus rien pour « TT » et « plus réaction ».

On obtient le tableau suivant.

Tableau 53 : Réponses de la catégorie « pas critère » regroupées par thème

catégorie « pas critère »	2003	2004	2005
cinétique (équilibre dynamique et 2 réactions)	14%	23%	12%
équilibre	18%	23%	18%
plus rien (TT et plus réaction)	35%	22%	35%

La formulation de la question peut être corrélée à ces résultats. En 2003 et 2005, pour une même formulation de la question posée, 35% des élèves donnent une réponse équivalente à « plus rien ne se passe » tandis que 14% et 12% répondent au contraire que les processus chimiques continuent (cinétique) et 18% fournissent une réponse assez neutre, « c'est l'équilibre ». En 2004 les élèves répondant que les processus chimiques continuent (23%), sont en proportion quasi identique à ceux qui répondent le contraire (22%) et aussi nombreux que ceux qui ne sont pas explicites (23%). Il semblerait que demander « comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ? » génère davantage de réponses disant qu'il ne se passe plus rien ; alors que demander « comment expliquez-vous que les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps ? » favoriserait les réponses

qui prennent en compte les nouvelles connaissances de la classe de terminale (équilibre, réactions inverses).

Si l'on effectue les mêmes regroupements d'arguments sur les deux grandes catégories de réponses on obtient le tableau suivant.

Tableau 54 : Réponses toutes catégories regroupées par thème

catégories « critère » et « pas critère » confondues	2003	2004	2005
cinétique (équilibre dynamique et 2 réactions)	18%	30%	13%
équilibre	28%	30%	27%
plus rien (TT et plus réaction)	35%	22%	35%

Un test statistique ne montre pas de différences significatives entre les résultats des années 2003 et 2005 ($p=0,72$; $\chi^2=0,64$).

Ces trois thèmes pourraient correspondre à trois stades de compréhension des transformations chimiques. « plus rien » correspondrait au stade des classes antérieures, « équilibre » à une prise en compte des nouvelles situations présentées en classe de terminale sans toutefois chercher à dépasser l'apparente contradiction entre une absence d'évolution et la présence de toutes les espèces chimiques, ce que réaliseraient ceux qui répondent « cinétique ».

IV-4.2) Utilisation des différents modèles

Nous effectuons une synthèse des résultats examinés au paragraphe précédent qui concerne l'arrêt d'une transformation non totale et ceux du paragraphe IV-1.2.2 portant sur un système qui n'évolue pas.

Comme l'analyse précédente l'a montré, l'utilisation du critère d'évolution, donc le recours au modèle thermodynamique pour justifier l'arrêt d'une évolution est peu fréquent chaque année. Ces résultats sont particulièrement stables d'une année sur l'autre (18%, 17% et 17%). Les mêmes élèves ont fait appel au critère d'évolution à 40% en 2003 et 50% en 2004 pour expliquer le sens d'une transformation (question précédant celle sur l'arrêt, cf § IV-1.2.1). Ils savent donc l'utiliser mais ils sont une minorité à le mettre en œuvre pour expliquer l'arrêt de l'évolution (moins de 20%). Ce résultat est inattendu dans la mesure où savoir que $Q_{r,eq}=K$ dans l'état d'équilibre est une compétence exigible du programme. Lorsqu'on demande d'expliquer pourquoi un système n'évolue pas (cf § IV-1.2.2), plus de 60% des élèves interrogés chaque année mettent en œuvre le critère d'évolution.

Le recours au modèle cinétique macroscopique pour expliquer l'arrêt de la transformation correspond à 18% des élèves interrogés en 2003, 30% en 2004 et 13% en 2005. Même si la formulation de la question, « comment expliquer l'absence de changement des concentrations » au lieu de « comment expliquer que la transformation cesse », accroît le taux de réponses à caractère cinétique, les réponses mobilisant le modèle cinétique macroscopique restent en proportion inférieure à 30% alors que « savoir que l'état d'équilibre est dynamique » est également une compétence exigible du programme. Lorsqu'on demande d'expliquer pourquoi un système n'évolue pas (cf § IV-1.2.2), moins de 10% des élèves évoquent l'idée des réactions inverses se déroulant à la même vitesse.

Aucun élève ne mentionne des chocs ou chocs efficaces entre particules, que ce soit pour expliquer l'arrêt de la transformation ou l'absence d'évolution d'un système. Le modèle cinétique microscopique n'est pas mobilisé par les élèves.

Si l'on revient sur l'utilisation des deux modèles macroscopiques, le contraste est net pour le modèle thermodynamique (moins de 20% d'utilisation pour expliquer l'arrêt d'une transformation contre plus de 60% pour expliquer l'absence d'évolution) beaucoup moins marqué pour le modèle cinétique (autour de 15% ou 30% d'utilisation pour l'arrêt selon la formulation de la question contre moins de 10% pour l'absence d'évolution). La question de l'arrêt d'une transformation ne génère pas un fort taux d'explications à caractère thermodynamique et cinétique alors que cela correspond à deux compétences exigibles du programme, tandis que la question portant sur l'absence d'évolution suscite une majorité d'utilisation du modèle thermodynamique et très peu du modèle cinétique.

V- Conclusion

Nous rappelons nos questions de recherche.

- 1) Comment les élèves expliquent-ils ou prévoient-ils l'évolution d'un système chimique (ou une absence d'évolution) dans différentes situations ? Mettent-ils en œuvre le modèle thermodynamique ?
- 2) Les élèves utilisent-ils pour prévoir ou expliquer le sens d'évolution d'un système des raisonnements qui ne font pas intervenir le quotient de réaction ?
- 3) Les élèves distinguent-ils modèles et registre empirique ?
- 4) Comment les élèves expliquent-ils l'arrêt d'une transformation chimique ? Font-ils appel aux modèles cinétiques ou au modèle thermodynamique ?

Rappelons que le fonctionnement du modèle thermodynamique a été décomposé en 5 étapes (voir chapitre 2 figure 4 p.32) :

- étape 1 confrontation entre la composition du système et l'équation chimique,
- étape 2 expression et calcul du quotient de réaction,
- étape 3 détermination du sens conditionnel d'évolution,
- étape 4 confrontation entre la composition du système et le sens conditionnel,
- étape 5 détermination de la composition finale.

Un certain nombre de questions posées aux élèves avait pour objet de tester la réalisation des quatre premières.

Usages de l'équation chimique et du critère d'évolution

Considérons les questions où l'on teste la capacité des élèves à confronter la situation expérimentale à l'équation chimique (étape 1). L'analyse des réponses montre que moins de la moitié des élèves interrogés comprend bien le rôle de l'équation chimique et que la donnée de la constante d'équilibre incite une proportion non négligeable d'élèves à mettre en œuvre le critère d'évolution dans un cas où il n'est pas utilisable.

La grande majorité des questions posées aux élèves nécessitait la mise en œuvre du critère d'évolution. Si la constante d'équilibre n'est pas fournie dans l'énoncé¹⁹, plus de 85% des élèves ne songent pas à faire appel au critère d'évolution pour argumenter leur réponse. Dans les situations où la constante d'équilibre est fournie, selon la nature de la question, (demande de prévision, explication d'une absence ou d'un arrêt d'évolution, choix d'un sens d'évolution parmi deux décrits, explication d'une évolution décrite) les proportions d'élèves qui utilisent le critère d'évolution sont variables. Le résultat le plus caractéristique est la proportion inférieure à 20% chaque année d'utilisation du critère d'évolution pour expliquer l'arrêt de l'évolution d'un système.

Raisonnements alternatifs

Le raisonnement consistant à prévoir un sens d'évolution d'après la seule valeur de la constante d'équilibre est en voie d'extinction. Les raisonnements alternatifs à l'utilisation du critère d'évolution sont principalement de deux types : raisonnement avec l'équation de réaction et raisonnement mentionnant les quantités.

¹⁹ Rappelons que l'énoncé offrait la possibilité de dire qu'il n'était pas possible de répondre faute de données suffisantes.

L'analyse qui a été conduite (cf § IV-2) a montré que dans le cas de situations où il manque une espèce « produit », le raisonnement alternatif le plus fréquent consiste à annoncer la formation de l'espèce absente en s'appuyant sur l'équation de réaction (15% ou plus), il est parfois accompagné de l'idée que la transformation est totale. Ce raisonnement qui était mené dans les classes précédentes ne conduit pas à une prévision erronée lorsqu'il s'agit d'un soluté. Dans les classes antérieures, le sens d'évolution était toujours le sens direct, ce qui a généré une habitude. Cette habitude explique sans doute pourquoi moins d'élèves prévoient que le système peut évoluer dans le sens inverse lorsque les « réactifs » sont manquants (cf § IV-1.2.3.6.3). De façon minoritaire (de 2% à 10%) on rencontre le raisonnement « évolution sans formation de l'espèce absente initialement », qui trouve probablement sa source dans des difficultés à comprendre que les modifications d'espèces chimiques s'effectuent avec conservation de la matière, accentuées par l'utilisation fréquente des demi-équations protoniques et électroniques.

Le raisonnement prévoyant une absence d'évolution en raison de l'égalité des quantités en présence est présent mais peu répandu (autour de 10%, cf § IV-2.2).

Relations entre registre empirique et modèles

Nos interrogations à ce sujet ont donné lieu à trois questions (voir p. 58). Nous répondons aux deux premières :

Les élèves font-ils la différence entre une transformation chimique et les réactions chimiques qui permettent de la modéliser ?

Les élèves vérifient-ils qu'un sens d'évolution prévu par l'application du critère est cohérent avec la situation empirique initiale ?

Puis nous revenons sur la troisième question en nous intéressant à la modification de l'expression du quotient de réaction non seulement dans le cas des solides mais aussi dans celui de l'absence d'un soluté (cf § IV-3.3).

Dans le paragraphe IV-3.1.3, nous avons conclu à l'incapacité des élèves à distinguer les termes transformation et réaction, nous nous sommes demandé s'il s'agissait d'un simple problème de vocabulaire ou d'une absence de distinction entre le registre du modèle et le registre empirique.

Dans de nombreuses réponses d'élèves le terme réaction est employé à la place de transformation, plus rarement le contraire. Cela peut être un simple remplacement d'un mot par un autre (réponse B36), ou bien l'utilisation d'un seul terme pour désigner deux concepts différents (réponse H41).

H41 : La constante d'équilibre est atteinte car l'équilibre est atteint. Les concentrations molaires ne varient plus. La transformation cesse du point de vue macroscopique (les quantités de matière ne changent plus); mais elle continue, du point de vue microscopique, simultanément.

B 36 : La réaction cesse car les deux transformations inverses, c'est-à-dire l'hydrolyse et l'estérification se bloquent et s'empêchent d'évoluer.

Et cela peut aboutir à exprimer le contraire de ce qui est attendu : une seule réaction aurait lieu (réponse A28, A14, cf § IV-3.1.1), dans l'état d'équilibre plus aucune réaction n'aurait lieu (réponse D27), le système serait le siège de deux processus successifs (réponse G18, cf § IV-1.2.3.6.1).

A28 : Une réaction acido-basique a eu lieu puisque les solutions ont réagi entre elles. Les quantités d'AH et B⁻ ont augmenté alors que celles d'A⁻ et BH ont diminué.

A14 : C'est une réaction acido-basique, AH a perdu un proton H⁺ pour devenir A⁻ et B⁻ a gagné un proton H⁺ pour devenir BH.

D27 : Le système est à l'équilibre. Ce qui reste est en excès. De plus le système a un sens d'évolution direct. La réaction ne se fait donc que dans un seul sens. Lorsque les réactifs sont consommés dans les proportions stœchiométriques la réaction est terminée, il n'y a plus d'évolution.

G18 : Cette expérience fait réagir les ions cuivre avec la lame de plomb en formant du Cu(s) et du Pb²⁺. Puis les ions plombs et la lame de cuivre pour former du Pb(s) et du Cu²⁺. L'équation chimique proposée n'est pas totale, la réaction s'effectue dans les deux sens.

Il est donc difficile à partir de ces confusions de termes de décider si cela correspond systématiquement à une absence de distinction entre deux niveaux, deux registres, mais il est certain que ces difficultés d'expression montrent que tous les élèves ne se sont pas pleinement approprié ces deux notions.

En ce qui concerne la deuxième question, nous cherchons à vérifier si les élèves raisonnent selon l'étape 4, la confrontation entre le sens conditionnel et la composition du système. Il apparaît clairement qu'une proportion non négligeable d'élèves (entre 15% et 47%) ne consulte pas les données expérimentales pour s'assurer que la prévision est réalisable (cf § IV-3.2). Ils n'imaginent pas que cette prévision issue du modèle puisse être mise en défaut.

En réponse à la troisième question, nous retrouvons cette difficulté à séparer le registre du modèle et le registre empirique, lorsque les élèves modifient l'expression du quotient de réaction, particulièrement dans le cas de l'absence d'un soluté. Il s'agissait ici de vérifier que les élèves raisonnent selon l'étape 2, expression et calcul du quotient. Au lieu d'attribuer dans le modèle une valeur nulle à la concentration du soluté absent dans le registre empirique, une proportion non négligeable d'élèves (plus d'un élève sur cinq qui utilisent le critère, cf § IV-3.3)

supprime la concentration de ce soluté dans le quotient. Tout se passe comme si l'espèce chimique AH, étant absente du système, la concentration de cette espèce [AH] (dont le symbole est proche du précédent) devait être supprimée dans le quotient de réaction. Ceci pourrait être résumé par « absent dans le bécher, absent dans le quotient ». Ces élèves se comportent comme s'ils établissaient une stricte correspondance entre le registre empirique et le registre du modèle, le modèle devant reproduire toutes les caractéristiques du registre empirique. On retrouve de façon très marginale cette recherche d'une stricte correspondance chez quelques élèves qui vont jusqu'à amputer l'équation chimique lorsqu'une espèce est absente.

Usages des modèles cinétiques et thermodynamiques

L'analyse des explications données à l'arrêt de l'évolution d'un système (cf § IV-4.1) a montré que plus de 80% des élèves n'utilisent pas le critère d'évolution ; ils ne disent pas que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre alors qu'il s'agit d'une compétence exigible du programme. Ils n'utilisent pas beaucoup plus le modèle cinétique macroscopique (moins de 30%). Ils n'utilisent absolument pas le modèle cinétique microscopique, ce qui peut s'expliquer par le fait que la question posée n'y faisait pas allusion et qu'il ne s'agit pas d'une compétence exigible du programme.

Chapitre 4 : Point de vue des enseignants sur les enjeux du programme et les difficultés des élèves.

Ce chapitre présente le volet de notre travail consacré aux enseignants. Les questions de recherche prennent en compte l'analyse du savoir qui a été faite et les difficultés des élèves repérées grâce aux questionnaires.

I- Questions de recherche

L'analyse du programme nous a conduit à considérer trois thèmes principaux : les transformations non totales, le critère d'évolution spontanée, l'état d'équilibre chimique. Une première question se pose : les enseignants considèrent-ils ces trois thèmes comme des enjeux du programme ?

- La transformation d'un système est distincte des réactions chimiques (voir chapitre 2). Cette distinction est-elle effectuée par les enseignants lorsqu'il est question de l'évolution du système ? Expriment-ils leur point de vue sur les modèles ou la modélisation ?
- Au critère d'évolution est associée l'idée que la plupart des systèmes évoluent vers un état d'équilibre. Les enseignants sont-ils conscients de ce changement de point de vue par rapport à l'ancien programme ?
- L'interprétation de l'état d'équilibre chimique est l'occasion d'utiliser trois modèles différents (voir chapitre 2). Les enseignants privilégient-ils un modèle, une explication ?

Ces questions sont précisées ci-dessous.

1) Quels sont les enjeux de cette partie du programme (l'évolution des systèmes chimiques) pour les enseignants ?

1.1) La distinction entre transformation et réaction constitue-t-elle un enjeu ?

- a) Les enseignants perçoivent-ils l'intérêt de distinguer transformation et réaction pour interpréter l'évolution d'un système ?
- b) Les enseignants perçoivent-ils l'intérêt de distinguer transformation et réaction pour expliquer l'arrêt de l'évolution lors de transformations non totales ?

- c) Les enseignants utilisent-ils indifféremment les termes transformation et réaction ?
- d) Lorsque la distinction entre transformation et réaction est évoquée, les enseignants parlent-ils de modèle ou de modélisation ? Dans l'affirmative quel rôle attribuent-ils au modèle ?

1.2) Quels sont pour eux les enjeux associés au critère d'évolution ?

- a) Quel(s) changement(s) les enseignants perçoivent-ils dans l'introduction de la notion d'équilibre chimique ?
- b) Qu'est-ce que l'utilisation du critère d'évolution apporte par rapport à la démarche préconisée dans l'ancien programme ?
- c) Est-ce que les limites de l'utilisation du critère sont connues ? Sont-elles évoquées lors de la présentation de situations particulières ?

1.3) Les enseignants privilégient-ils un modèle à un autre pour expliquer l'état d'équilibre chimique ?

Par la suite, dans un souci de simplification nous désignerons ces trois thèmes ou enjeux sous les appellations suivantes : « transformation et réaction » pour le premier, « évolution et critère » pour le second, « équilibre et modèles » pour le troisième.

La seconde série de questions concerne les difficultés des élèves. Quelles difficultés les enseignants ont-ils détecté à travers leur pratique professionnelle ? Selon Van Driel, Verloop et De Vos (1998), la présentation d'authentiques réponses d'élèves constitue un contexte favorable à une prise de conscience des difficultés des élèves par les enseignants. Quelles erreurs les enseignants repèrent-ils dans des réponses authentiques d'élèves ?

2) Quelles sont les erreurs ou difficultés des élèves :

- 2.1) qu'ils citent spontanément ? Ou moins spontanément ?
- 2.2) qu'ils évoquent à l'examen de réponses d'élèves ?

Dans la troisième série de questions nous cherchons à préciser l'impact que peut avoir la présentation de réponses authentiques d'élèves. Nous nous demandons si cela permet une prise de conscience par les enseignants de difficultés a priori insoupçonnées et si cela révèle que certains enseignants éprouvent aussi des difficultés.

3) La présentation de réponses authentiques d'élèves à des enseignants :

3.1) permet-elle une prise de conscience par les enseignants de certaines difficultés d'élèves a priori insoupçonnées ?

3.2) révèle-t-elle l'existence de difficultés chez les enseignants eux-mêmes ?

II- Méthodologie

Pour répondre à ces questions des entretiens focalisés (Bardin, 1993) ont été conduits.

II-1) Présentation du protocole d'entretien

Le protocole d'entretien est constitué de deux parties.

Dans la première partie de l'entretien, les questions posées visent à faire un état des lieux de ce que pensent les enseignants du programme, des connaissances qu'ils ont à propos de certains points (limites d'utilisation du critère d'évolution) et de ce qu'ils savent des difficultés des élèves en général tout d'abord puis sur des aspects précis.

Les deux premières questions sont assez générales. Dans la première on cherche à savoir quelles sont les difficultés et les erreurs repérées par les enseignants pour la partie du programme consacrée aux états d'équilibre chimique et au critère d'évolution thermodynamique. Dans la deuxième question on demande s'il y a une raison au changement de façon d'introduire l'équilibre chimique et si cela apporte quelque chose. Le caractère ouvert de ces deux questions doit permettre aux enseignants de se remémorer les aspects qui les ont marqués, sans leur imposer une façon d'analyser le programme. Les questions suivantes sont plus précises : la troisième concerne la distinction entre transformation et réaction, la quatrième aborde le quotient de réaction et la cinquième des cas d'utilisation du critère d'évolution. Cette dernière question s'appuie sur la description de situations empiriques ; elle vise à déterminer si de telles situations sont effectivement traitées par les enseignants, et si les élèves ont rencontré des difficultés précises dans ces cas là.

Dans l'encart suivant figure la première partie du protocole d'entretien.

Je mène une recherche sur la mise en place du programme de terminale S en chimie. J'aimerais en discuter avec vous.

1.1-Pensez-vous que vos élèves ont ressenti des difficultés lors des parties B et C (après la cinétique) du programme ? Lesquelles ?

1.2-Avez-vous relevé des erreurs fréquentes ?

2.1-À votre avis pourquoi a-t-on changé la façon d'introduire l'équilibre chimique ?

2.2-Qu'est-ce que ça apporte ?

3.1-À votre avis, les élèves comprennent-ils bien la distinction entre transformation chimique et réaction chimique ?

3.2-Est-ce qu'il y a des situations où cette confusion est gênante pour leur compréhension ?

3.3-Vos élèves ont-ils des difficultés à expliquer pourquoi une transformation s'arrête ?

4.1-Est-ce que vos élèves éprouvent des difficultés à exprimer le quotient de réaction ? Est-ce qu'il y a des situations qui peuvent poser problème ?

4.2-Lorsque vous introduisez le critère d'évolution d'un système chimique, est-ce que vous évoquez d'éventuels problèmes d'application ou limites d'utilisation ?

5- Quelles situations d'utilisation du critère d'évolution proposez-vous à vos élèves ? Voici un document écrit avec différentes situations, vous me dites à chaque fois si vous avez proposé la situation et si vos élèves ont manifesté des difficultés particulières.

5.1- (toutes les espèces sont présentes initialement et on demande de prévoir comment le système chimique va évoluer ?)

5.2- (seuls les « réactifs » sont présents initialement et on demande de prévoir si le système chimique va évoluer ?)

5.3- (une seule espèce est manquante initialement et on demande de prévoir si le système chimique va évoluer ?)

5.4- (on demande de justifier que le système chimique n'évolue pas ?)

5.5- (il est possible de faire une prévision d'évolution par un raisonnement qualitatif sans faire intervenir le quotient de réaction ?)

Dans la deuxième partie de l'entretien, on cherche plus particulièrement à déterminer si les enseignants détectent les erreurs que comportent certaines réponses d'élèves. La sixième question de l'entretien consiste en la présentation de réponses d'élèves, issues des enquêtes effectuées en 2003 et 2004.

Pour la première réponse R1 il s'agit de déterminer si les enseignants voient l'erreur de l'élève (MQr, cf chapitre 3, § IV-1.2.3.3) et commentent ce qu'il propose, une évolution en dépit de l'absence d'une espèce nécessaire. Á quoi attribuent-ils cette erreur ? La deuxième réponse R2 propose aussi une évolution en dépit de l'absence d'une espèce nécessaire, la situation proposée constituant un cas limite d'application du critère d'évolution. Est-ce que les enseignants le détectent ? L'analysent-ils comme tel ?

Pour les réponses R3 et R4 il s'agit de déterminer comment les enseignants apprécient la nature et la qualité des arguments employés pour expliquer l'arrêt d'une transformation non totale. Pour la réponse R5 les enseignants décèlent-ils que le raisonnement exposé est faux ? Á l'issue de la présentation de trois réponses sur ce thème, une question est posée pour savoir ce que les enseignants attendent comme explication à l'arrêt d'une transformation et déterminer s'ils perçoivent l'intérêt d'utiliser un modèle cinétique pour expliquer l'état d'équilibre chimique. Enfin, la mauvaise distinction macroscopique microscopique faite par l'élève dans la dernière réponse R6 doit permettre de savoir si le modèle cinétique microscopique est pris en compte par l'enseignant et comment il le conçoit.

Les réponses d'élèves R1 à R6 sont en annexe 3, p.272.

Dans l'encart suivant figure la deuxième partie du protocole d'entretien.

6- Dans cette partie de notre entretien je vais vous montrer quelques réponses d'élèves à propos de situations chimiques que je leur ai présentées. J'aimerais avoir votre avis sur ces réponses.

6.1a- On réalise différents mélanges d'espèces chimiques. On donne les quantités de matière, le volume du mélange. On se demande si la composition du système va changer.

(Présenter l'une après l'autre les deux réponses d'élèves R1 et R2.)

Qu'en pensez-vous ?

// Á votre avis à quoi est dû ce type d'erreur ? (s'il reconnaît l'erreur)

6.1b- Dans le cas où l'une des espèces figurant dans l'équation chimique est absente initialement, peut-on toujours dire qu'il y a évolution dans le sens qui forme cette espèce ?

6.2- Je voudrais avoir votre avis maintenant sur un deuxième type de situation. On considère un système chimique ayant évolué jusqu'à un état final où toutes les espèces sont encore présentes. La transformation chimique est donc terminée et n'est pas totale.

6.2a- Que pensez-vous de ces réponses d'élève ?

(Présenter l'une après l'autre les réponses d'élèves R3, R4 et R5.)

Quelle réponse attendez-vous pour expliquer qu'il n'y a plus d'évolution ?

6.2b- Que pensez-vous de cette réponse d'élève ?

(Présenter la réponse R6.)

(si le commentaire ne porte pas sur la contradiction entre microscopique et les arguments utilisés) La vitesse de réaction est-elle une grandeur macroscopique ou microscopique ?

6.2c Les chocs efficaces entre particules sont-ils au niveau microscopique ?

Après la discussion que nous venons d'avoir, est-ce qu'il y a un point sur lequel vous aimeriez ajouter quelque chose ?

II-2) Niveaux de directivité au cours de l'entretien

Trois sortes de questions ont été posées lors des entretiens : des questions ouvertes, des questions ouvertes focalisant sur un aspect, des questions fermées. Chaque sorte de question peut avoir été posée sur un thème ou bien à propos d'une réponse d'élève.

Une question est dite ouverte lorsque le libellé ne suggère pas de direction de réponse privilégiée. Une question ouverte qui focalise sur un aspect a une formulation plus précise que la précédente, l'attention de l'interviewé est attirée sur un point particulier. Pour appréhender la différence entre ces deux types de questions, prenons un exemple. Demander « *pensez-vous que vos élèves ont ressenti des difficultés lors des parties B et C (après la cinétique) du programme ?* » est une question très vaste. Rien dans la formulation ne suggère la nature des difficultés, de plus la partie concernée recouvre la moitié du programme. Demander au contraire « *Vos élèves ont-ils des difficultés à expliquer pourquoi une transformation chimique s'arrête ?* » ne précise pas davantage quelle est la nature des difficultés mais focalise le questionnement sur un aspect plus précis.

Autre exemple : la question qp2.2 « *qu'apporte la nouvelle façon d'introduire l'équilibre chimique ?* » est tout à fait ouverte, puisqu'elle ne précise pas en quoi consiste cette nouvelle façon. Dans quelques cas, la question a été modifiée²⁰ : à un enseignant il a été demandé l'apport de la présentation de l'état d'équilibre comme étant un état final après évolution, à deux autres l'apport du quotient de réaction, à un quatrième s'il n'y avait pas un outil permettant de prévoir. Ces questions sont

²⁰ Ces modifications de la question initiale sont dues à une prise en compte de ce que venait de dire l'enseignant.

moins ouvertes que l'énoncé prévu de qp2, et sont considérées comme ouvertes avec focalisation sur un aspect précis.

Une question est dite fermée lorsqu'elle présente une alternative, les seules réponses possibles sont oui ou non.

Dans le tableau 55, nous présentons les différentes questions posées au cours de l'entretien selon leur niveau de directivité.

Tableau 55 : Classification des questions selon leur niveau de directivité

Classification des questions	Questions de l'entretien
1) Question ouverte sur un thème	qp1.1-Pensez-vous que vos élèves ont ressenti des difficultés lors des parties B et C (après la cinétique) du programme ? Lesquelles ? qp1.2-Avez-vous relevé des erreurs fréquentes ? qp2.1-À votre avis pourquoi a-t-on changé la façon d'introduire l'équilibre chimique ? qp2.2-Qu'est-ce que ça apporte ?
2) Question focalisant sur un aspect à propos d'un thème	qp3.1-À votre avis, les élèves comprennent-ils bien la distinction entre transformation chimique et réaction chimique ? qp3.2-Est-ce qu'il y a des situations où cette confusion est gênante pour leur compréhension ? qp3.3-Vos élèves ont-ils des difficultés à expliquer pourquoi une transformation chimique s'arrête ? qp4.1-Est-ce que vos élèves éprouvent des difficultés à exprimer le quotient de réaction ? qp4.2-Lorsque vous introduisez le critère d'évolution d'un système chimique, est-ce que vous évoquez d'éventuels problèmes d'application ou limites d'utilisation ? qp5- Voici un document écrit avec différentes situations, vous me dites à chaque fois si vos élèves ont manifesté des difficultés particulières.
3) Question fermée, à propos d'un aspect	qp5- Quelles situations d'utilisation du critère d'évolution proposez-vous à vos élèves ? Voici un document écrit avec différentes situations, vous me dites à chaque fois si vous avez proposé la situation. qp6.1b- Dans le cas où l'une des espèces figurant dans l'équation chimique est absente initialement, peut-on toujours dire qu'il y a évolution dans le sens qui forme cette espèce ?
4) Question ouverte à propos d'une réponse d'élève	qp6.1a- (réponse R1, puis réponse R2). Qu'en pensez-vous ? qp6.2a- (réponses R3, R4 et R5) Que pensez-vous de ces réponses d'élèves ? qp6.2b- (réponse R6) Que pensez-vous de cette réponse d'élève ?
5) Question focalisant sur un aspect à propos d'une réponse d'élève	qp6.1a- À votre avis à quoi est dû ce type d'erreur ? qp6.2a- Quelle réponse attendez-vous ?
6) Question fermée lors de confrontation à une réponse d'élève	qp6.2b- vitesse de réaction macroscopique ou microscopique ? qp6.2c- chocs entre particules au niveau microscopique ?

II-3) Réalisation des entretiens

Les entretiens ont été effectués auprès de quinze enseignants entre les mois de février et de mai 2005. Ces enseignants (six femmes et neuf hommes) sont titulaires confirmés pour les uns (tous les programmes enseignés depuis 30 ans par exemple), débutants en classe de terminale S pour certains autres. Ils enseignent dans des lycées du Pas-de-Calais, de l'Aisne et de la région parisienne. En annexe 4, un tableau récapitule les caractéristiques de chaque enseignant. Les entretiens ont duré entre cinquante minutes pour les plus courts et une heure et demi pour les plus longs. Ils ont été transcrits dans leur intégralité. Les enseignants sont désignés par P1, P2 etc.

II-4) Méthode d'analyse des entretiens

II-4.1) Catégories de réponses

Les données ont été traitées en effectuant un découpage du corpus en unités de signification qui sont soit des phrases, soit des extraits de phrase. Ces unités de signification correspondent à des règles de découpage fondées sur le sens des propos recueillis et non sur leur forme (Bardin, 1993, p.137). Ces unités de signification ont été classées en catégories déterminées selon les objectifs assignés à la question posée à l'enseignant, ces objectifs étant liés aux questions de recherche. Les critères de catégorisation adoptés sont sémantiques, il s'agit donc de catégories thématiques (Bardin, 1993, p.150).

II-4.2) Degré de spontanéité des réponses

La réponse à une question ouverte peut être qualifiée de spontanée, car rien dans la formulation de la question ne suggère une réponse particulière. La réponse à une question ouverte focalisant sur un aspect, est dite semi spontanée. En effet le thème de la question étant plus restreint, le champ des réponses possibles est moins grand, la mention d'un aspect précis peut orienter vers certaines catégories de réponses. Cependant, il est possible qu'à l'occasion d'une question, l'enseignant réponde sur un thème voisin. La réponse est considérée comme spontanée. Prenons un exemple : à la question « vos élèves comprennent-ils bien la distinction transformation réaction ? », deux types de réponses ont été obtenues, celles portant sur la compréhension des élèves, que nous qualifierons de semi spontanées en accord avec ce qui précède et celles relatives à la compréhension par l'enseignant

de cette distinction ; ce dernier type de réponse est considéré comme spontané puisque le champ de la question a été élargi. Enfin à une question fermée présentant une alternative, la réponse est dite contrainte.

Ces trois types de réponses sont notés I, II et III. De I à III le degré de contrainte de la réponse augmente ou le degré de spontanéité diminue.

type I

type II

type III

Selon que la réponse est donnée face à une réponse d'élève ou lors de l'évocation d'un thème le type de la réponse est indicé avec les lettres RE (pour réponse d'élève) ou Th (pour thème) : I_{Th} , II_{Th} , II_{RE} , III_{Th} , III_{RE} .

Nous n'avons pas de réponse de type I face aux réponses d'élèves. En effet, la reconnaissance d'erreur ou de difficulté ne peut être qualifiée de réponse spontanée, dans la mesure où l'erreur est devant les yeux de l'enseignant alors que s'il a mentionné une erreur ou une difficulté similaire lors de l'évocation d'un thème, il a fait preuve d'une plus grande spontanéité. Ces réponses sont alors qualifiées de réponses semi spontanées, de type II, que la question soit ouverte ou focalise sur un aspect. Lorsqu'une question fermée est posée à l'occasion d'une réponse d'élève, la réponse fournie est de type III.

Tableau 56 : Types de réponses selon le type de question

Classification des questions	Classifications des réponses	code
1) Question ouverte sur un thème	Type I	I_{Th}
4) Question ouverte à propos d'une réponse d'élève 2) et 5) Question focalisant sur un aspect à propos d'un thème ou d'une réponse d'élève	Type II ou Type I	II_{Th} ou II_{RE} ou I_{Th}
3) et 6) Question fermée, à propos d'un aspect ou lors de confrontation à une réponse d'élève	Type III	III_{Th} ou III_{RE}

III- Résultats et discussion

Nous présentons une analyse des entretiens réalisés, structurée par les thèmes abordés dans les questions de recherche. Nous parlerons successivement des trois enjeux identifiés, puis des difficultés des élèves pour finir par un essai de caractérisation de certaines réactions d'enseignants face aux réponses d'élèves.

III-1) Comment les enseignants perçoivent-ils les enjeux du programme ?

Nous cherchons tout d'abord à déterminer si les enjeux que nous avons identifiés (cf § I, transformation et réaction, évolution et critère, équilibre et modèles) sont perçus par les enseignants.

III-1.1) Transformation et réaction

III-1.1.1) Problématique

L'introduction des transformations non totales est l'occasion de revenir sur le modèle de la réaction chimique enseigné en classe de seconde puisqu'on doit maintenant considérer deux réactions inverses, une dans le sens direct (de gauche à droite de l'équation chimique) et une autre dans le sens indirect (ou inverse, de droite à gauche de l'équation chimique), pour pouvoir expliquer que selon la composition initiale d'un système d'une part l'évolution peut avoir lieu dans le sens direct ou dans le sens inverse, et que d'autre part dans l'état final il peut rester des espèces dont la quantité a diminué au cours de l'évolution. Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 2, une transformation est représentée par deux réactions chimiques. Pour décrire l'état final, état d'équilibre chimique, la distinction entre les concepts de transformation chimique et de réaction chimique prend un nouveau relief. La composition du système étant constante au cours du temps, il n'y a pas de transformation ; imaginer deux réactions inverses l'une de l'autre ayant lieu simultanément à la même vitesse permet de comprendre pourquoi il n'y a plus d'évolution alors que toutes les espèces susceptibles d'interagir sont encore présentes.

En analysant les entretiens nous recherchons si les enseignants disent que le programme de terminale est l'occasion de réactiver la distinction entre transformation et réaction d'une façon générale, s'ils signalent qu'ils parlent de deux réactions inverses lors de l'étude de l'évolution d'un système ou seulement lors de l'arrêt d'une transformation non totale, s'ils évoquent les termes de modélisation ou de modèle à propos de la différence entre les deux notions.

La conduite d'entretiens exploratoires a montré la difficulté des enseignants eux-mêmes à parler à bon escient de transformation et de réaction. Nous recherchons donc s'ils disent bien gérer eux-mêmes la différence entre transformation et réaction (alors que la question posée porte sur la compréhension qu'ont les élèves de cette

différence), s'ils reconnaissent confondre parfois les deux termes et s'ils peuvent fournir des exemples où la confusion est préjudiciable à la compréhension des phénomènes chimiques étudiés. Nous attendons en particulier qu'ils disent que la confusion entre transformation et réaction revient à considérer qu'il ne se passe plus rien lors de l'arrêt d'une transformation non totale.

Les propos des enseignants correspondant à ces diverses questions sont regroupés sous l'appellation « transformation et réaction ».

III-1.1.2) Résultats

III-1.1.2.1) Catégories de réponses

Compte tenu de ce qui précède (voir paragraphes II-4.1 et III-1.1.1), nous classons les réponses des enseignants dans neuf catégories.

Les quatre premières catégories concernent la distinction entre transformation et réaction. Les enseignants

- parlent de la « réactivation » de cette distinction de façon générale (TrA1),
- parlent de deux réactions simultanées au cours d'une transformation (TrA2) ou seulement lorsque la transformation est terminée (TrA3),
- parlent de modélisation ou de modèle pour expliciter cette différence (TrA4).

Ces quatre catégories abordent le même point du programme sous deux aspects différents : une réflexion sur cette distinction (TrA1 et TrA4), des illustrations de cette distinction (TrA2 et TrA3).

Puis, deux autres catégories de réponses ont trait à la compréhension de cette distinction par les élèves (TrA5), par les enseignants eux-mêmes (TrA6).

Les trois dernières ont pour thème la confusion entre les termes transformation et réaction : confusion faite oralement par les enseignants (TrA7), confusion pas gênante pour les élèves (TrA8), et au contraire cas de confusion gênante pour les élèves (TrA9).

Nous donnons quelques exemples de réponses dans chaque catégorie.

- TrA1 : la distinction entre transformation et réaction est « réactivée » lors de l'introduction des transformations non totales.

Nous ne donnons pas de citation, aucun enseignant n'ayant tenu de propos dans ce sens.

- TrA2 : deux réactions inverses sont mentionnées pour expliquer l'évolution du système.

Nous incluons également dans cette catégorie les formulations du type « la réaction se déroule dans les deux sens ».

P3 : Les deux réactions se font dès le départ dans les deux sens, ici.

P4 : Elle se déroule dans les deux sens dès que la réaction a lieu, normalement.

- TrA3 : deux réactions inverses sont mentionnées pour expliquer l'arrêt d'une transformation non totale.

Dans cette catégorie figurent des extraits de phrase où l'enseignant marque l'opposition entre les deux réactions inverses dont on imagine le déroulement et l'évolution qui a cessé dans le cas d'une transformation chimique non totale.

P9 : En fait c'est la transformation chimique qui n'évolue plus mais y a toujours deux réactions, qui sont en sens inverse, à la même vitesse.

P10 : Quand l'équilibre chimique était atteint les réactions (..) se faisaient à la même vitesse, se compensaient quoi hein, et donc ce qui est présent n'évolue pas.

- TrA4 : à propos de la différence entre transformation et réaction l'enseignant emploie le terme modélisation et, ou modèle.

P1 : C'est une des questions que je leur pose justement pour qu'ils arrivent à retrouver un modèle qui permet d'interpréter cette fin [d'évolution].

P5 : On a dit qu'on modélisait qu'on simplifiait (..) qu'on dise transformation ou réaction ça, on sait qu'on a simplifié quoi c'est tout.

- TrA5 : les élèves ne comprennent pas bien la différence entre transformation et réaction.

Cette catégorie regroupe les réponses négatives à la question (qp3.1) qui demandait si les élèves comprennent bien cette distinction.

P2 : Non ils ont beaucoup de mal à voir la différence entre transformation chimique et réaction chimique.

P6 : Moi je crois pas qu'ils fassent la distinction du tout, du tout.

- TrA6 : l'enseignant ne comprend pas bien la différence entre transformation et réaction.

Dans cette catégorie figurent des extraits de phrase ayant cette signification tels que « ce n'est pas clair » ou « je ne comprends pas bien ». Ces réponses ont été obtenues en complément à la question qp3.1 pour la plupart.

P3 : Á vrai dire je suis pas sûre de la faire très bien moi-même.

P13 : Non c'est pas bien clair. En général on emploie transformation chimique mais , ça c'est pas , je peux pas dire que ce soit clair.

- TrA7 : l'enseignant confond parfois transformation et réaction dans son discours.

Dans cette catégorie sont placés des extraits de phrases où l'enseignant dit qu'il ne parle que de réaction chimique ou bien qu'il lui arrive de dire réaction à la place de transformation.

P4 : Moi j'ai plutôt tendance à laisser un peu de côté le terme transformation chimique et donc je me limite à réaction chimique.

P8 : D'ailleurs très honnêtement là en terminale il m'arrive souvent d'utiliser un mot pour, enfin une expression pour l'autre, honnêtement.

- TrA8 : La confusion transformation réaction ne gêne pas la compréhension des élèves.

Ces réponses sont obtenues lors d'une question focalisée.

P5 : Non, je ne vois pas.

P7 : Non je ne pense pas.

- TrA9 : la confusion entre transformation et réaction peut être gênante.

Cette catégorie de réponses est complémentaire de la catégorie précédente, l'enseignant évoque une situation où la confusion entre transformation et réaction est gênante.

P10 : La seule fois dans le programme où ça intervient en terminale c'est à la fin où pour une même transformation chimique y a plusieurs réactions, avec des composés qui ont plusieurs fonctions.

P12 : Est-ce que c'était pas pour l'équilibre justement ?(..) à ce moment là je dois réinsister justement, pour bien montrer en fait que la composition elle varie pas mais (...) on a bien deux réactions qui se passent quand même, parce que bon ça n'évolue pas mais, à la même vitesse en fait.

III-1.1.2.2) Degré de spontanéité des réponses

Pour attribuer un degré de spontanéité aux réponses fournies par les enseignants il nous faut les resituer dans le cours de l'entretien.

Les réponses placées dans les catégories TrA1, TrA2, TrA4 n'ont pas été données à l'occasion d'une question portant sur le thème transformation et réaction, elles sont considérées comme étant de type I. Par contre pour la catégorie TrA3, certaines des réponses ont été fournies lors des questions qp3 donc portant sur le thème, elles sont donc de type II ainsi que d'autres qui l'ont été à l'occasion de l'examen de réponses d'élèves, traitant de l'arrêt d'une transformation.

Les réponses placées dans les catégories TrA6, TrA7 ont été fournies à l'occasion de questions portant sur les élèves et de l'examen de réponses d'élèves. Puisque

ces catégories concernant les enseignants il s'agit d'un élargissement du champ de la question, donc les réponses sont de type I.

Les réponses placées dans les catégories TrA5, TrA8, TrA9 ont été données à l'occasion de questions de l'entretien focalisant sur le thème transformation et réaction (qp3.1 et qp3.2), elles sont de type II.

III-1.1.2.3) Tableaux de résultats

Le tableau 57 précise le nombre d'enseignants ayant répondu selon chacune de ces catégories et de quelle manière, plus ou moins spontanée (N=15).

Tableau 57 : Répartition des propos concernant l'enjeu « transformation et réaction »

code	Degré de spontanéité	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}	Type III _{Th}	Type III _{RE}	Nb
	Catégories de réponses						
TrA1	L'introduction des transformations non totales permet de « réactiver » la distinction transformation réaction	0					0
TrA2	Deux réactions inverses pour expliquer l'évolution du système	0		7			7
TrA3	Deux réactions inverses pour expliquer l'arrêt d'une transformation non totale		3	3			5
TrA4	Emploi des termes modélisation et, ou modèle à propos de la différence entre transformation et réaction	7		3		1	8
TrA5	Les élèves ne comprennent pas bien la différence entre transformation et réaction		12				12
TrA6	L'enseignant ne comprend pas bien la différence entre transformation et réaction	5		1			6
TrA7	L'enseignant confond parfois transformation et réaction dans son discours	9		1			10
TrA8	La confusion transformation réaction ne gêne pas la compréhension des élèves		8				8
TrA9	Cas où la confusion transformation réaction est gênante	1	4				4

Dans la dernière colonne figure le nombre d'enseignants ayant répondu par catégorie de réponses.

Aucun des enseignants interrogés n'exprime l'idée que l'introduction des transformations non totales en terminale permet de revenir sur la distinction entre les deux concepts transformation et réaction (TrA1). Mais à l'occasion de questions plus précises ou de l'examen de réponses d'élèves, quelques enseignants mentionnent cette distinction. Lors de l'examen de la réponse d'élève (R5) qui exprime que la

réaction inverse ne commencerait qu'une fois l'équilibre atteint, sept enseignants affirment que les deux réactions inverses ont lieu dès le début de l'évolution (TrA2). Cinq enseignants expriment l'idée que lorsque l'évolution du système a cessé, les deux réactions ont toujours lieu (TrA3), à l'occasion d'une question portant sur la confusion entre les deux concepts, d'une question sur les raisons de l'arrêt de la transformation ou lors de l'examen de réponses d'élèves sur ce thème.

Venons-en maintenant à la catégorie TrA4 à laquelle contribuent huit enseignants. Cette catégorie regroupe les extraits de phrase dans lesquelles les enseignants parlent de modèle ou de modélisation à propos de la distinction entre transformation et réaction. Compte tenu de ce que nous avons dit des modèles (cf chapitre 2) nous recherchons différentes caractéristiques dans ces réponses.

Nous cherchons à savoir dans quelle mesure les enseignants considèrent un modèle comme représentant certains aspects du réel mais pas tous et permettant d'expliquer et de prévoir des phénomènes.

Par ailleurs nous recherchons si les enseignants précisent que le modèle adopté pour les transformations chimiques totales est modifié avec la prise en compte des transformations non totales.

Deux enseignants parlent de modélisation sans qu'on puisse déterminer ce que cela évoque. L'un dit juste avoir « *expliqué aux élèves ce qu'est une modélisation* ». L'autre parle de l'ordre dans lequel il a introduit les notions de réaction chimique et transformation chimique « *j'ai pas eu tendance à partir vraiment de la notion d'une transformation et puis après de modéliser par une réaction* » pour indiquer qu'il a privilégié l'équation de réaction « *pour centrer le problème quoi, pour pas qu'il y ait de diversion* ».

Les six autres enseignants expriment l'idée que le modèle est différent de la réalité.

Un enseignant souligne que la différence entre modèle et réalité n'est pas faite par les élèves.

P1 : Ce qu'était censé faire le programme de seconde qui était une dissociation de la transformation chimique et de la réaction chimique qui est le modèle, au niveau des élèves de terminale, cette différence n'est pas faite. C'est-à-dire que le modèle est en fait la réalité.

Un deuxième enseignant caractérise cette différence.

P11 : Au tableau on va écrire une réaction chimique donc c'est quelque chose de visuel c'est quelque chose d'écrit c'est un modèle et on perd de vue la notion de transformation, la notion de transformation c'est quelque chose qu'on fait c'est l'expérience.

Il justifie le fait que les élèves oublient la transformation parce que ce côté visuel donne un caractère concret au modèle « *c'est quelque chose de visuel c'est quelque chose de concret pour un élève* » alors que la transformation a un caractère abstrait « *malgré tout la notion de transformation chimique est abstraite pour un élève* ».

Les autres enseignants (4) indiquent qu'une modélisation consiste à ne prendre en compte qu'une partie des données empiriques.

P3 : Cette transformation elle est modélisée par une réaction entre certaines espèces.

P5 : Quand je parle de réaction chimique j'ai évacué pas mal de choses et je tiens compte, je garde donc / les réactifs les produits (..) voilà je modélise énormément.

Deux de ces enseignants ajoutent que le modèle est une simplification de la réalité.

P5 : Qu'on dise transformation ou réaction ça, on sait qu'on a simplifié quoi c'est tout.

P11 : Quand on a fait cette transformation chimique on va vouloir lui inculquer un modèle donc le modèle c'est quelque chose de plus simple, de simplifié.

Un enseignant évoque le rôle explicatif du modèle pour interpréter la fin de l'évolution du système (dans le cas d'une transformation non totale). Il signale qu'il s'agit de « *retrouver un modèle qui permet d'interpréter* » et exprime aussi l'idée que le modèle déjà connu va être modifié.

Aucun enseignant n'indique qu'un modèle permet de prévoir un phénomène.

Lorsqu'ils sont sollicités, les enseignants sont presque unanimes (12 sur 15) pour dire que les élèves ne comprennent pas bien la distinction entre transformation et réaction (TrA5).

Six enseignants ajoutent que cette distinction n'est pas claire pour eux (TrA6) et dix admettent dire, lors d'explications orales, réaction à la place de transformation (TrA7).

Quatorze enseignants (TrA6 et TrA7) font part d'un problème de distinction entre les deux termes ; un seul enseignant ne dit rien alors que tous ses propos montrent qu'il confond les deux mots. Notons qu'au cours de l'entretien à l'occasion de la question « *vos élèves ont-ils des difficultés à expliquer pourquoi une transformation s'arrête ?* » neuf enseignants disent « *la réaction s'arrête* ».

Huit enseignants considèrent que la confusion entre transformation et réaction ne gêne pas la compréhension que les élèves peuvent avoir des phénomènes chimiques (TrA8).

Quatre citent un cas où cette confusion conduit à une incompréhension (TrA9) ; parmi ceux-ci, deux indiquent que certains élèves considèrent que la transformation ne peut avoir lieu que si les quantités sont égales aux nombres stœchiométriques. Un autre enseignant propose le cas d'une transformation représentée par plusieurs équations de réaction dans le cas de composés polyfonctionnels. Le quatrième enseignant parle de l'équilibre chimique où « *bon ça n'évolue pas* » (il n'y a donc pas de transformation) mais il précise « *qu'on a bien deux réactions chimiques qui se passent à la même vitesse* ».

Notons que les catégories TrA8 et TrA9 correspondent à des réponses de type II pour presque tous les enseignants, un seul d'entre eux parle d'un cas de confusion gênant de façon spontanée avant que la question sur ce point ne soit posée.

III-1.1.3) Éléments de réponses aux questions de recherche

- Les enseignants perçoivent-ils la nécessité de distinguer transformation et réaction pour interpréter l'évolution d'un système ?

Aucun enseignant ne le dit spontanément. La confrontation à une réponse d'élève permet à la moitié des enseignants (7) de préciser qu'on imagine aussi deux réactions inverses pendant l'évolution du système, et non pas seulement dans l'état d'équilibre.

- Les enseignants perçoivent-ils la nécessité de distinguer transformation et réaction pour expliquer l'arrêt de l'évolution d'un système ?

Cinq enseignants expriment cette idée, certains devant des réponses d'élèves qui visiblement confondent les deux concepts, d'autres à l'occasion de questions focalisant sur cet aspect.

- Les enseignants utilisent-ils indifféremment les termes transformation et réaction ?

Les deux tiers des enseignants (10) reconnaissent qu'ils font parfois la confusion oralement. P3 met l'accent sur le changement d'habitude que cela implique pour des enseignants expérimentés « *ça pose davantage de problèmes aux enseignants un peu, un peu anciens parce qu'ils ont été habitués à parler juste de la réaction chimique qui représentait à la fois la transformation, l'équation etcetera* ».

Six enseignants disent ne pas bien comprendre cette distinction.

De plus huit enseignants disent que la confusion ne peut pas empêcher les élèves de comprendre tandis que seuls quatre autres enseignants fournissent un exemple où cette confusion est préjudiciable. Ceci vient appuyer les propos de P1 pour qui les enseignants n'ont pas compris l'utilité de la distinction parce qu'ils ne se rendent pas « *compte de la difficulté des élèves à arriver à dissocier la réalité du modèle* ».

- Lorsque la distinction transformation réaction est évoquée, les enseignants parlent ils de modèle ou de modélisation ? Dans l'affirmative quel rôle attribuent-ils au modèle ?

Huit enseignants utilisent les termes de modèle ou modélisation à propos de la distinction transformation réaction. Six d'entre eux expriment l'idée que le modèle ne représente pas tous les aspects du réel. Un seul évoque le rôle explicatif du modèle, aucun ne fait allusion au rôle prédictif.

Les enseignants interrogés considèrent pour la plupart que les élèves ne comprennent pas la distinction entre transformation et réaction, mais au vu de leurs propos sur les modèles on peut penser qu'ils ne donnent pas suffisamment d'éléments à leurs élèves pour les aider à comprendre cette distinction.

III-1.2) Évolution et critère

III-1.2.1) Problématique

Rappelons que l'évolution des systèmes est le fil directeur du programme de chimie. L'état d'équilibre est présenté comme le terme d'une évolution. Comment caractériser l'état du système au cours de son évolution ? À l'aide d'une grandeur, le quotient de réaction. Comment prévoir ou justifier le sens d'évolution d'un système ? À l'aide du critère d'évolution. Il s'agit là de nouveautés importantes par rapport au programme précédent.

Comment les enseignants perçoivent-ils ces changements ?

Mentionner que le programme actuel envisage des évolutions alors que cela était passé sous silence dans l'ancien programme serait révélateur d'une conscience de ce changement. Les enseignants parlent-ils de l'utilisation du critère d'évolution et de son apport ? Ceci permettrait de savoir s'ils font une comparaison entre la pratique actuelle et l'ancienne. Il est également intéressant de savoir s'ils ont connaissance de cas limites où l'utilisation du critère d'évolution conduirait à des difficultés. Enfin nous cherchons à savoir dans quelles situations précises les enseignants disent utiliser le critère d'évolution.

Les propos des enseignants correspondant à ces diverses questions sont regroupés sous l'appellation « évolution et critère ».

III-1.2.2) Résultats

III-1.2.2.1) Catégories de réponses

Compte tenu de ce qui précède (voir paragraphes II-4.1 et III-1.2.1), nous classons les propos tenus par les enseignants dans douze catégories de réponses.

Les cinq premières concernent chacune un aspect du programme, l'évolution des systèmes (CrA1), l'état d'équilibre comme terme de l'évolution (CrA2), l'avancement (CrA3), le quotient de réaction (CrA4) et le critère d'évolution (CrA5). La sixième catégorie regroupe des propos montrant que les enseignants citent ou reconnaissent des cas limites d'application du critère d'évolution (CrA6).

Les six autres catégories de réponses (CrA7 à CrA12) regroupent des propos concernant l'utilisation ou non du critère d'évolution dans différentes situations empiriques (certaines ont été présentées au cours des entretiens).

Nous donnons quelques exemples de réponses pour chaque catégorie.

➤ CrA1 : évolution des systèmes chimiques.

Dans sa réponse, l'enseignant évoque l'évolution d'un système chimique sans parler d'avancement ou de quotient de réaction.

P4 : On est plus explicatif, on veut faire comprendre aux élèves qu'il y a des évolutions tandis que dans les, à mon avis dans les anciens programmes, on bazarrait une série de calculs.

P13 : Ils auront quand même une vision globale de la transformation chimique pour savoir ce que sont les différentes possibilités d'évolution d'un système.

➤ CrA2 : l'état d'équilibre chimique terme de l'évolution du système.

P5 : On parle sans arrêt d'évolution, on a un état initial, alors on veut aller vers un état d'équilibre, le système va évoluer.

P8 : Faire comprendre aux élèves que avec des réactifs dans un état initial on arrive finalement à un équilibre hein mais, c'est, ça me satisfait.

➤ CrA3 : avancement.

Dans cette catégorie l'enseignant parle de l'avancement ou des tableaux d'avancement comme étant un changement dans la façon d'aborder l'équilibre chimique.

P2 : Pourquoi on a changé ça, oui à mon avis c'est pour mettre la relation entre l'équilibre chimique et l'avancement.

P14 : Enfin moi je trouve qu'ils ont dès la seconde, on a introduit l'avancement et je crois que c'est peut-être à partir de l'avancement qu'ils ont essayé de mettre en œuvre la notion d'équilibre telle qu'on l'envisage par la suite.

➤ CrA4 : introduction du quotient de réaction

L'enseignant parle du quotient de réaction sans qu'il soit question de comparaison à la constante d'équilibre ou d'évolution d'un système.

P3 : On arrive à la constante d'équilibre d'abord en passant par le quotient de réaction.

P4 : Y a déjà la notion de quotient de réaction qui est introduite et qui permet de justifier peut-être plus facilement la notion d'équilibre.

➤ CrA5 : critère d'évolution et évolution du système

Dans cette catégorie ont été regroupées toutes les phrases où il est question du quotient de réaction (parfois de sa comparaison à la constante d'équilibre), et d'évolution ; il peut s'agir de prévoir une évolution, de l'expliquer.

P5 : Je calcule ma constante, mon quotient réactionnel au point de départ, et puis je regarde ma constante d'équilibre et puis on, ça va évoluer dans un sens ou dans un autre.

P13 : Ils ont bien compris qu'il fallait avoir la connaissance du quotient de réaction initial pour savoir dans quel sens va évoluer le système spontanément.

P3 : Puisque quand on a une réaction qui avance, qui se fait dans un sens, le quotient de réaction finalement évolue vers la constante d'équilibre.

➤ CrA6 : cas limites d'utilisation du critère d'évolution

Dans cette catégorie figurent des réponses à la question qp4.2 « *parlez-vous de cas limites d'utilisation du critère d'évolution à vos élèves ?* » pour laquelle certains enseignants ont cité un cas limite correspondant à un avancement imperceptible et celles où face à une réponse d'élève (R2), ils ont reconnu que le critère était mis en défaut.

P3 : A plus B donne C plus D, et si la constante de réaction est extrêmement petite. je sais pas si on peut appeler cela un cas limite. (...) la réaction se fait quasiment pas.

P7 : Oui c'est les limites de l'application de cette règle (rire) ça je l'avais jamais vu.

Les trois catégories suivantes regroupent les réponses obtenues aux questions qp5i (i=1 à 3) où l'on demandait aux enseignants s'ils utilisent le critère d'évolution dans différentes situations empiriques. Les enseignants ont répondu par oui ou par non aux trois premières, il ne sera donc pas fourni d'exemples de réponses.

➤ CrA7 : utilisation du critère pour prévoir l'évolution lorsque toutes les espèces sont présentes initialement

➤ CrA8 : utilisation du critère d'évolution pour prévoir lorsque seuls les réactifs sont présents

- CrA9 : utilisation du critère d'évolution pour prévoir lorsqu'une seule espèce est manquante
- CrA10 : utilisation du critère pour justifier une absence d'évolution.

Dans cette catégorie, les enseignants pour la plupart précisent que le système n'évolue pas parce qu'il est à l'équilibre chimique.

P5 : On demande de justifier que le système chimique n'évolue pas, oui.

P8 : C'est-à-dire où les réactifs ont été mis en concentrations telles que le quotient de réaction initial est égal à la constante d'équilibre ? Et bien ça je l'ai proposé qu'une fois justement quand on a défini le critère d'évolution spontané on a vu les trois cas en fait.

Les deux catégories suivantes regroupent les réponses négatives d'une part, positives d'autre part, à la question demandant si les enseignants effectuent des prévisions d'évolution qualitatives sans utiliser le quotient de réaction

- CrA11 : pas de prévision d'évolution qualitative sans quotient de réaction.

P9 : Non j'ai toujours travaillé avec le quotient de réaction.

P6 : Je suis pratiquement tout le temps passé par le quotient de réaction.

- CrA12 : prévision d'évolution qualitative sans quotient de réaction

Certaines précisent dans quelle situation (lors d'une absence initiale de produits), d'autres évoquent la loi de Le Chatelier.

P13 : Oui alors ça on essaie de le faire (..) en général quand il n'y a que les réactifs au départ.

P2 : Oui moi je le fais en utilisant sans leur dire la loi de Le Chatelier en fait.

III-1.2.2.2) Degré de spontanéité des réponses

Les réponses du type CrA1 à CrA5 ont été obtenues à la suite des questions qp1, qp2, qp4.2 et qp5. Les questions qp1 et qp2 sont des questions ouvertes (cf § II-3), rien dans les termes de la question n'évoquant l'évolution des systèmes chimiques ou le critère d'évolution. Nous considérons donc les réponses à ces questions comme spontanées, de type I ²¹. Les réponses obtenues à la question qp4.2 sont de type II.

Les réponses de la catégorie CrA6 ont été fournies soit à l'occasion de qp4.2, soit de qp6.1a (lors de l'examen de la réponse d'élève R2). Elles sont de type II.

Les questions qp5.i (i = 1 à 5) du protocole d'entretien sont des questions fermées sur l'utilisation du critère d'évolution, les réponses sont donc contraintes ; il s'agit des catégories CrA7 à CrA11. Par contre à la question qp5.5 « *proposez-vous des situations aux élèves où il est possible de faire une prévision d'évolution par un*

²¹ En réponse à la question qp2.2, nous considérons comme semi spontanées les réponses fournies lorsque la question a été modifiée par rapport à ce qui était prévu (cf II-3.1), donc de type II.

raisonnement qualitatif sans faire intervenir le quotient de réaction ? » certaines réponses affirmatives apportent une précision concernant le cas traité (CrA12) ; le champ de la question est élargi, elles sont donc de type II.

III-1.2.2.3) Tableaux de résultats

Tableau 58: répartition des propos concernant l'enjeu « évolution et critère »

code	Degré de spontanéité	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}	Type III _{Th}	Type III _{RE}	Nb
	Catégories de réponses						
CrA1	évolution des systèmes chimiques	3					3
CrA2	l'état d'équilibre chimique terme de l'évolution du système.	4	1				5
CrA3	avancement	6	1				7
CrA4	introduction du Qr	6	1				7
CrA5	critère d'évolution et évolution du système	6	5		5		12
CrA6	cas limites d'utilisation du critère d'évolution		4	8			9
CrA7	utilisation du critère pour prévoir l'évolution lorsque toutes les espèces sont présentes initialement				15		15
CrA8	utilisation du critère d'évolution pour prévoir lorsque seuls les réactifs sont présents				14		14
CrA9	utilisation du critère d'évolution pour prévoir lorsqu'une seule espèce est manquante				3		3
CrA10	utilisation du critère pour justifier une absence d'évolution				13		13
CrA11	pas de prévision d'évolution qualitative sans Qr				5		5
CrA12	prévision d'évolution qualitative sans Qr		7		3		10

L'introduction de l'évolution des systèmes chimiques sans parler d'avancement ou de critère (CrA1), de l'état d'équilibre comme terme de cette évolution (CrA2), du quotient de réaction (CrA4) sont citées spontanément comme des caractéristiques de ce programme par certains enseignants (entre 3 et 6). Sept enseignants évoquent le changement apporté par l'avancement (CrA3), depuis la classe de seconde précisent certains, d'autres indiquent qu'il n'est plus maximal. La plupart des enseignants (12) évoquent le critère d'évolution pour prévoir l'évolution d'un système ou l'expliquer (CrA5) ; ils sont six à le faire spontanément.

A la question de savoir s'ils parlent de cas limite d'application du critère d'évolution à leurs élèves (CrA6), neuf enseignants répondent par la négative ou signalent que ce n'est pas au programme. Peu d'enseignants (4) citent un cas limite ; deux d'entre eux évoquent le cas d'une évolution imperceptible²² quand la constante d'équilibre est très petite, sans considérer qu'il s'agit d'un cas limite, ce que disent au contraire les deux autres. L'un indique avoir présenté la situation clairement en cours alors que les trois autres disent avoir répondu aux difficultés des élèves sans y avoir pensé au préalable. Face à une réponse d'élève (R2) dans une situation où justement l'application du critère d'évolution pose problème, un peu plus de la moitié (8) des enseignants reconnaît qu'il s'agit là d'un cas limite. Ils sont cinq enseignants à dire clairement et trois de façon implicite que le critère d'évolution est mis en défaut.

P3 : Donc ça veut dire que ce critère d'évolution ben y a des cas où il marche pas.

Lorsque différentes situations habituelles (présence dans l'état initial de toutes les espèces chimiques ou des seuls réactifs) leur sont présentées, la quasi-totalité des enseignants (14 à 15) dit utiliser le critère d'évolution pour prévoir l'évolution du système (CrA7, CrA8). La plupart des enseignants (13) utilisent également le critère pour justifier une absence d'évolution (CrA10), onze d'entre eux précisent que cela correspond à un système qui est déjà à l'équilibre. Par contre prévoir l'évolution d'un système où une seule espèce est manquante (CrA9) est peu proposé par les enseignants. La question du recours aux prévisions qualitatives donne lieu à des réponses variées. Cinq enseignants affirment ne pas faire de prévision qualitative d'évolution sans utiliser le quotient de réaction (CrA11), trois d'entre eux affirment même ne pas pouvoir faire autrement que l'utiliser. Au contraire dix enseignants disent demander des prévisions d'évolution sans recourir au quotient (CrA12) ; trois précisent qu'ils réservent ce raisonnement à un système où les produits sont absents initialement, quatre disent utiliser la loi de Le Chatelier.

III-1.2.2.4) Analyse complémentaire

Cette catégorisation des réponses met en évidence les notions du programme dont les enseignants parlent (CrA1 à CrA5) mais elle ne permet pas de déterminer quels changements les enseignants perçoivent et comment ils les apprécient. Les

²² Rappelons que l'exemple de l'avancement tendant vers zéro qui constitue un cas limite d'application du critère d'évolution si l'on se réfère à l'aspect perceptif de l'évolution du système, figure dans les documents d'accompagnement du programme.

réponses appartenant à ces cinq catégories sont maintenant examinées sous un autre angle, pour déterminer si les enseignants décèlent qu'il s'agit d'un changement et s'ils donnent leur avis sur ces changements. Notons que nous n'avons pas effectué cette analyse complémentaire pour les deux autres thèmes « transformation et réaction » et « équilibre et modèles » en raison de l'absence de propos se référant à un changement concernant ces thèmes.

L'idée de changement apparaît lorsque l'enseignant dans sa phrase met en opposition ce qu'il dit à ce qui se faisait avant. Si l'enseignant dit qu'une notion n'était pas traitée ou bien qu'elle remplace ce qui se faisait avant, il y a également une idée de changement. De même des expressions telles que « *la nouvelle version* », « *ce qui est fait maintenant* », correspondent à cette idée.

(CrA1) P4 : On est plus explicatif, on veut faire comprendre aux élèves qu'il y a des évolutions tandis que dans les, à mon avis dans les anciens programmes on bazarrait une série de calculs.

(CrA2) P5 : Il est dans l'état initial et il va évoluer vers, alors qu'avant on disait, on regardait que l'aboutissement quoi.

(CRA4) P3 : On remplace tout ça, tous ces outils un petit peu disparates par un seul outil (..) l'outil c'est le quotient de réaction (..) je verrais mal comment m'en passer maintenant revenir en arrière non ça me poserait des problèmes.

Un autre aspect consiste à déterminer si l'enseignant accompagne son propos d'une appréciation sur la notion dont il est en train de parler. Il peut s'agir d'une appréciation sur le bénéfice qu'il pense que les élèves en retirent ou bien d'un avis qu'il porte sur le bien-fondé de cette notion. Cela conduit à deux catégories exclusives, avis positif ou avis réservé.

Le fait même de dire « *c'est mieux* » sous-entend qu'il y a un changement par rapport à ce qui se faisait avant, il s'agit alors d'une double indication, changement et appréciation positive.

(CrA5) P2 : En général ils comprennent pas ce qu'il y a derrière, pour eux c'est une recette quoi.

(CRA5) P6 : La nouvelle version avec les constantes d'équilibre et les quotients de réaction c'est peut-être plus facile de voir pour l'élève que ça peut aller dans les deux sens.

(CrA3) P1 : Je pense que le tableau d'avancement aide.

(CrA5) P7 : Non, je trouve que c'est mieux la présentation maintenant, moi je préfère ça.

Les résultats correspondant à cette analyse figurent dans le tableau 59.

Tableau 59 : appréciations portées sur les nouveautés

code	Catégories de réponses	changement	Avis positif	Avis réservé
CrA1	évolution des systèmes chimiques	2	3	
CrA2	l'état d'équilibre chimique terme de l'évolution du système.	1	3	1
CrA3	avancement	7	5	2
CrA4	introduction du Qr	4	4	1
CrA5	critère d'évolution et évolution du système	2	7	2

La notion considérée comme un changement par le plus grand nombre d'enseignants (7) est l'avancement, notion introduite dans le programme de seconde. Viennent ensuite le quotient de réaction (4) ou l'état d'équilibre comme terme d'une évolution (1), qui sont des notions spécifiques du programme de terminale. Notons que les avis positifs sont plus nombreux que les avis réservés, plus particulièrement en ce qui concerne l'avancement (5) pour lequel les enseignants parlent de « *méthode [qui] marche toujours* », ayant un côté « *rassurant* » ou qui « *facilite énormément les exercices* ». Signalons également l'avis exprimé par un enseignant à propos du quotient de réaction qui vient en lieu et place de la réaction prépondérante et des potentiels redox selon lui : « *on remplace tout ça tous ces outils un petit peu disparates par un seul outil (..) Par un outil un peu plus universel* » et il ajoute qu'il n'envisage pas de revenir à l'ancienne façon de procéder. Au contraire un enseignant exprime un regret par rapport à l'ancienne façon de faire : « *j'en vois peut-être un petit peu moins l'utilité en acido-basicité parce que on ne compare plus les constantes d'acidité* ».

Peu d'enseignants (2) signalent que l'utilisation du critère d'évolution constitue un changement : « *ça unifie un petit peu tout ce qu'on faisait avant* », « *c'est peut-être plus facile de voir pour l'élève que ça peut aller dans les deux sens* ». Les avis positifs dominent (7), « *c'est la règle à laquelle ils peuvent se raccrocher* », « *il y a une continuité intéressante* ». Les avis réservés (2) « *c'est une notion qui est délicate* », « *en général ils comprennent pas ce qu'il y a derrière* », sont peu argumentés.

III-1.2.3) Éléments de réponses aux questions de recherche

- Quel(s) changement(s) les enseignants perçoivent-ils dans l'introduction de la notion d'équilibre chimique ?

Si toutes les nouvelles notions du programme qui concourent à l'introduction de l'état d'équilibre sont évoquées par les enseignants au cours de l'entretien, elles ne sont mentionnées comme des changements que par un petit nombre d'enseignants. Ces différentes notions suscitent davantage d'appréciations positives que réservées. Remarquons également que le changement effectué depuis la classe de seconde, l'introduction de l'avancement, est celui qui revient dans les propos d'un plus grand nombre d'enseignants.

Peu d'enseignants, contrairement à ce que nous attendions étant donné le fil directeur annoncé du programme, font une déclaration sur l'intérêt de l'introduction de l'évolution des systèmes chimiques (CrA1) et sur le statut de l'état d'équilibre, terme d'une évolution (CrA2). Mais le critère est évoqué par la grande majorité des enseignants dès qu'ils parlent d'évolution des systèmes. Peut-être faut-il voir la conséquence d'un manque de temps (beaucoup d'entre eux disent en souffrir) : les enseignants parlent de ce qui est nécessaire à la réussite des exercices (le critère d'évolution) et un peu moins des autres aspects de l'évolution des systèmes.

- Qu'est-ce que l'utilisation du critère d'évolution apporte par rapport à la démarche préconisée dans l'ancien programme ?

Les enseignants déclarent de façon presque unanime utiliser le critère d'évolution pour prévoir l'évolution de systèmes comportant toutes les espèces ou dont les produits sont manquants initialement, ou pour justifier une absence d'évolution. Ils l'utilisent donc de façon courante. Certains enseignants (7) explicitent son apport : cette démarche unifiée, quelle que soit l'évolution envisagée la règle à appliquer est la même. Deux enseignants voient une différence par rapport à ce qui se faisait dans l'ancien programme où il fallait raisonner sur la valeur de la constante d'équilibre dans le cas de transformations acido-basiques et par comparaison des potentiels standard en oxydoréduction.

- Est-ce que les limites de l'utilisation du critère sont connues ? Sont-elles perçues lors de la présentation de situations particulières ?

L'utilisation très fréquente du critère d'évolution ne signifie pas que les limites d'application en soient connues. Peu d'enseignants fournissent un exemple de cas limite et une bonne moitié (9 sur 15) indique ne pas faire part des limites d'utilisation aux élèves. La plupart invoquent le respect du programme qui n'en parle pas.

Face à une réponse d'élève (R2) la moitié des enseignants interrogés (8 sur 15) repère que dans ce cas le critère d'évolution est mis en défaut.

Pour conclure provisoirement, l'utilisation du critère d'évolution semble bien ancrée et appréciée, ses limites sont moins bien connues.

III-1.3) Équilibre et modèles

III-1.3.1) Problématique

L'analyse du programme a montré que l'état d'équilibre d'un système est envisagé d'un triple point de vue, thermodynamique, cinétique macroscopique et cinétique microscopique, chacun de ces points de vue correspondant à un modèle différent. Dans l'état d'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre. Imaginer deux réactions inverses l'une de l'autre qui continuent à avoir lieu simultanément à la même vitesse permet de comprendre pourquoi il n'y a plus d'évolution alors que toutes les espèces susceptibles d'interagir sont présentes. Si l'on situe l'explication à l'échelle microscopique (ou plutôt nanoscopique, atomique ou moléculaire) il faut alors considérer que les chocs efficaces entre particules sont en nombres tels que le nombre moyen de chaque type de particule ne varie pas au cours du temps.

Nous avons regroupé dans le thème « équilibre et modèles » les propos des enseignants en liaison avec l'état d'équilibre chimique. Nous cherchons à savoir si les enseignants utilisent l'une ou l'autre des explications, thermodynamique en mentionnant l'égalité du quotient de réaction et de la constante d'équilibre, cinétique macroscopique en parlant de l'égalité des vitesses des réactions inverses ou microscopique en évoquant les chocs efficaces entre particules. À ce propos nous recherchons également d'autres formulations que les enseignants utiliseraient, ou des analogies dont ils feraient usage. Nous cherchons aussi s'ils disent avoir noté le changement que constitue l'introduction d'une interprétation microscopique de l'état d'équilibre.

Nous attendons que les enseignants précisent ce qui relève du macroscopique et ce qui relève du microscopique plus particulièrement à l'occasion de l'examen de la réponse d'élève (R6) qui leur est présentée en fin d'entretien, dans laquelle l'élève oppose à tort l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, puisqu'il ne parle en fait que de grandeurs macroscopiques.

III-1.3.2) Résultats

Pour mettre en évidence une éventuelle prise de conscience à laquelle contribuerait la présentation de la réponse R6, les résultats sont exposés en deux temps, avant l'examen de cette réponse R6, et après.

III-1.3.2.1) Les catégories de réponses

Compte tenu de ce qui précède (voir paragraphes II-4.1 et III-1.3.1), les propos des enseignants ayant trait à l'état d'équilibre ont été classés selon treize catégories.

La première catégorie comporte des propos sur l'utilisation du modèle thermodynamique, plus précisément du quotient de réaction pour prouver qu'un système est à l'équilibre (EqA1). Ces enseignants ont remarqué le manque d'utilisation du critère d'évolution dans des réponses d'élèves qui leur ont été soumises.

Les catégories suivantes regroupent les différents propos de type macroscopique employés par les enseignants pour parler du caractère dynamique de l'état d'équilibre, égalité des vitesses des réactions inverses ou compensation de ces réactions (EqA2), égalité des quantités formées et consommées (EqA3), utilisation d'une analogie (EqA4). Nous recherchons également si les enseignants précisent que les vitesses de réaction appartiennent au niveau macroscopique (EqA5).

Les autres catégories concernent les aspects microscopiques : l'introduction de l'état d'équilibre par l'aspect microscopique (EqA6) qui constitue une nouveauté de ce programme, la mention des chocs efficaces (EqA7), l'utilisation d'un logiciel de simulation (EqA8). Nous recherchons également si les enseignants précisent que les chocs efficaces relèvent d'une interprétation microscopique (EqA9).

Nous donnons quelques exemples de réponses dans chaque catégorie.

➤ EqA1 : état d'équilibre et quotient de réaction

Cette catégorie regroupe des réponses d'enseignants à la question 6.2a, « *quelle réponse attendez-vous ?* » formulée après l'examen de trois réponses d'élèves à une même question portant sur l'arrêt d'une évolution. Ces réponses expriment la nécessité de calculer le quotient de réaction dans l'état final pour prouver que le système est à l'équilibre chimique.

P6 : On écrit Q_r à l'état final, Q_{rf} donc on l'écrit, si on trouve égal à K alors Q_r égal K donc le système est à l'équilibre donc il n'évolue plus.

P15 : Calculons le quotient de réaction dans l'état final. On fait le calcul, on trouve une valeur qui doit pas être très loin de la constante d'équilibre (..) on est arrivé à un état d'équilibre.

➤ **EqA2 : état d'équilibre et réactions inverses**

Les réponses de cette catégorie affirment le caractère dynamique d'un état d'équilibre chimique en mentionnant l'égalité des vitesses des réactions inverses ou la compensation des réactions inverses. Elles ont été faites à diverses occasions : à la suite de questions ciblées, à propos de réponses d'élèves (cf § III-1.3.2.2).

P8 : Le système cesse d'évoluer car la réaction dans le sens direct et la réaction dans le sens inverse se font à la même vitesse.

P13 : Il y a des réactions qui se compensent exactement à l'équilibre.

➤ **EqA3 : état d'équilibre et égalité des quantités formées et consommées**

Les réponses de cette catégorie affirment le caractère dynamique d'un état d'équilibre chimique en disant que pendant une durée quelconque, la quantité de produits formés est égale à la quantité de produits ayant réagi, sans qu'il soit explicitement question de vitesse. Elles ont été faites à diverses occasions : à la suite de questions ciblées, à propos de réponses d'élèves (cf § III-1.3.2.2)

P3 : Les concentrations restent constantes parce qu'il y en a autant de produit dans un sens que de détruit dans l'autre.

P7 : Ils comprennent relativement bien qu'il se produit autant de produit pendant un temps donné qu'il s'en détruit par la réaction inverse pendant la même durée.

➤ **EqA4 : utilisation d'une analogie.**

P13 : D'un côté on fabrique de l'autre côté on consomme, si on fabrique plus qu'on consomme ça évolue, si on fabrique autant qu'on consomme ça n'évolue plus. On travaille avec des images comme ça.

➤ **EqA5 : la vitesse de réaction est une grandeur macroscopique**

P4 : La vitesse de réaction (..) on peut la déterminer au niveau macroscopique.

P6 : La notion de vitesse c'est une échelle macroscopique puisque c'est des concentrations par unité de temps.

➤ **EqA6 : présentation de l'état d'équilibre d'un point de vue microscopique**

P1 : La façon dont on l'introduit qui est à partir du modèle microscopique aussi, on le lie à la cinétique par rapport au modèle microscopique(..) c'est que je faisais avant moi avec l'ancien [programme] parce que j'étais arrivée à ce que ce soit la meilleure façon de faire passer.

➤ **EqA7 : état d'équilibre et chocs efficaces**

Cette catégorie comporte les réponses où l'enseignant dit parler de chocs efficaces pour affirmer le caractère dynamique d'un état d'équilibre chimique, sans nécessairement préciser que l'explication se situe au niveau microscopique.

P3 : Quand on parle de l'équilibre dynamique (..) y a toujours au niveau microscopique des chocs efficaces qui produisent des destructions et des recombinaisons.

P9 : Quand on fait le cours on dit qu'il y a autant de chocs pendant le même, pendant la même unité de temps entre les réactifs que de chocs efficaces entre les produits. Ce qui veut dire que ça va aussi vite d'un côté que de l'autre.

➤ **EqA8 : utilisation d'un logiciel de simulation**

P1 : C'est là où on passe sur un logiciel de simulation qui permet de se rendre compte qu'on atteint la même vitesse d'un côté de l'autre, c'est la seule interprétation possible mais on le fait une fois.

➤ **EqA9 : chocs efficaces au plan microscopique**

Cette catégorie comporte des extraits de phrases qui indiquent que les chocs efficaces entre particules relèvent du niveau microscopique sans qu'il soit question de l'état d'équilibre.

P11 : Y a des chocs qui se font de façon, enfin de façon microscopique.

P8 : Sans avoir défini microscopiquement ce qui se passait donc le fait de (...)parler de vitesse de réaction à partir de chocs efficaces ça me paraît tout de même plus concret pour les élèves.

Comme nous l'avons dit, la présentation de la réponse d'élève R6 avait pour objectif de porter l'attention des enseignants sur l'interprétation microscopique de l'équilibre afin de préciser quelles grandeurs relèvent du niveau microscopique. L'examen des réponses des enseignants a conduit à des catégories de réponses inattendues. Les réponses non prévues ont été classées dans quatre catégories. EqNP1 concerne le concept de vitesse de réaction, EqNP2 fait état de concepts qui seraient définis au niveau microscopique, EqNP3 mentionne une entorse au programme et EqNP4 correspond à une évocation du caractère dynamique de l'état d'équilibre qui n'entre dans aucune des catégories précédemment définies.

Dans le tableau 60 on a reporté les catégories non prévues en regard des catégories attendues auxquelles elles peuvent être rattachées

Tableau 60 : catégories de réponses rattachées à l'enjeu « équilibre et modèles »

	réponses attendues		réponses non prévues
EqA1	état d'équilibre et quotient de réaction		
EqA2	état d'équilibre et réactions inverses	EqNP1	différence entre la vitesse de réaction définie en cinétique et la vitesse des réactions inverses
EqA3	état d'équilibre et égalité des quantités formées et consommées		
EqA4	utilisation d'une analogie.	EqNP4	Mention de quelque chose d'indéfini pour expliquer l'état d'équilibre
EqA5	la vitesse de réaction est une grandeur macroscopique	EqNP2	la réaction chimique ou la vitesse de réaction considérée comme un concept microscopique
EqA6	présentation de l'état d'équilibre d'un point de vue microscopique		
EqA7	état d'équilibre et chocs efficaces	EqNP3	l'explication de l'état d'équilibre au plan microscopique n'est pas enseignée
EqA8	utilisation d'un logiciel de simulation		
EqA9	chocs efficaces au plan microscopique		

- EqNP1 : différence entre la vitesse de réaction définie en cinétique et la vitesse des réactions inverses.

Cette catégorie concerne des réponses où l'enseignant souligne qu'il y a une différence entre la vitesse de réaction telle qu'elle a été définie dans la partie cinétique du programme²³ et la vitesse des réactions inverses ou exprime une interrogation à ce propos.

P1 : La différence entre ces vitesses là qui sont dans l'interprétation du modèle microscopique, qu'on définit à partir du modèle microscopique sur lesquelles on s'appuie, y a des logiciels de simulation, et les vitesses qu'on leur a fait calculer auparavant.

P7 : Nous on définit une vitesse de réaction dans un sens, vitesse d'une réaction, là y a deux réactions en même temps quand ils disent la vitesse. Se font avec la même vitesse ça me gêne.

- EqNP2 : la réaction chimique ou la vitesse de réaction considérée comme un concept microscopique

Cette catégorie regroupe des réponses où il apparaît que l'enseignant situe la réaction chimique (sans qu'il soit question de réaction chimique élémentaire) ou bien la vitesse de réaction au plan microscopique. Certaines réponses sont du type « à l'échelle microscopique la réaction continue » ou « se déroule » ou « AH qui réagit avec B⁻ ». On trouve dans d'autres réponses une approbation de ce qu'a écrit l'élève dans la réponse R6.

²³ La vitesse de réaction a été définie comme la dérivée par rapport au temps de l'avancement volumique, dans le cas de transformations totales faisant intervenir une seule réaction.

P6 : Vraiment ce qui se passe au niveau microscopique avec les vitesses de réaction dans les deux sens.

P8 : J'aurais écrit également cependant à l'échelle microscopique la réaction continue.

P13 : Il dit bien qu'au niveau microscopique ça continue et les choses continuent à, A réagit avec B , C réagit avec D etcetera.

P15 : Bon ça me convient.

- EqNP3 : l'explication de l'état d'équilibre au plan microscopique n'est pas enseignée

Cette catégorie regroupe les réponses d'enseignants déclarant ne pas avoir traité ce point du programme.

P11 : Mais je dois avouer que j'en ai pas trop trop parlé cette année en fait, des chocs etcetera.

P13 : Nous on l'a même pas fait on n'a pas eu le temps à cause des. Il y a même un truc qui est pas mal fait là-dedans (il montre le livre qui est sur la table) c'est fait sur Excel avec des chocs efficaces, non efficaces etcetera...

- EqNP4 : mention de quelque chose d'indéfini pour évoquer le caractère dynamique d'un état d'équilibre chimique.

Cette catégorie regroupe des réponses où les termes employés (« ça », « deux choses ») ne permettent pas de dire quel est le concept invoqué pour parler du caractère dynamique de l'état d'équilibre.

P14 : On aboutit à un équilibre dit équilibre dynamique, parce que ça va dans un sens ça va dans l'autre et puis que à la frontière y a sans cesse passage de l'un à l'autre et de l'autre à l'un.

P11 : Il y a deux choses enfin, il y a deux choses qui se passent en même temps dans un sens et dans l'autre.

III-1.3.2.2) Degré de spontanéité des réponses

La question qp6.2a est ouverte avec focalisation sur un aspect concernant une réponse d'élève donc les réponses correspondant à la catégorie EqA1 sont de type II.

Les réponses EqA6 ont été obtenues à la suite de la question qp2.1, considérée comme ouverte (cf § II-3.1) elles sont donc de type I.

Les réponses EqA7 ont été obtenues soit à la suite de la question qp2.2, ouverte, elles sont de type I ; soit après une demande de précision concernant leur appréciation d'une réponse d'élève (R6, qp6.2). Il y a eu focalisation de la question posée sur un aspect de la réponse d'élève examinée, les réponses sont donc de type II.

Aucune question ne faisait allusion à l'utilisation d'analogie ou de logiciel de simulation (EqA4 et EqA8), les propos des enseignants y faisant référence sont donc de type I.

Les réponses EqA5 ont été obtenues à la suite de la question qp6.2b, fermée, elles sont donc de type III.

Toutes les réponses EqNP sont inattendues, elles sont considérées de type I lorsqu'elles sont formulées à propos d'un thème et de type II lorsqu'elles surviennent lors de l'examen d'une réponse d'élève.

Certaines réponses ont été obtenues à la suite d'une seule question, d'autres l'ont été à la suite de questions différentes plus ou moins ouvertes. Dans ce dernier cas le degré de spontanéité dépend du moment de l'entretien. Une synthèse des différentes configurations est présentée dans le tableau 61.

L'examen de ce tableau montre par exemple que les réponses de la catégorie EqA2 ont été fournies à cinq moments différents de l'entretien, ce qui conduit à trois types de réponses.

Tableau 61 : répartition des types de réponses par catégorie de réponses

qp catégorie	2.1	2.2	3.2	3.3	6.2a	6.2c	réponses d'élèves
EqA2	x		x	x	x		x
EqA3				x	x		x
EqA9		x				x	x
type réponse	I _{TH}	I _{TH}	II _{TH}	II _{TH}	II _{RE}	III _{RE}	II _{RE}

III-1.3.2.3) Tableaux de résultats

Avant l'examen de la réponse R6

Le tableau 62 concerne les réponses fournies au cours de l'entretien avant l'examen de la réponse R6.

Tableau 62 : répartition des propos concernant l'enjeu « équilibre et modèles » avant la présentation de la réponse R6.

code	degrés de spontanéité	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}	Type III _{Th}	Type III _{RE}	Nb
	catégories de réponses						
EqA1	état d'équilibre et quotient de réaction			12			12
EqA2	état d'équilibre et réactions inverses	1	3	10			11
EqA3	état d'équilibre et égalité des quantités formées et consommées			3			3
EqA4	utilisation d'une analogie.			2			2
EqA5	la vitesse de réaction est une grandeur macroscopique						0
EqA6	présentation de l'état d'équilibre d'un point de vue microscopique	1					1
EqA7	état d'équilibre et chocs efficaces	1					1
EqA8	utilisation d'un logiciel de simulation	1					1
EqA9	chocs efficaces au plan microscopique	1		1			2
EqNP1	différence entre la vitesse de réaction définie en cinétique et la vitesse des réactions inverses			1			1
EqNP2	la réaction chimique ou la vitesse de réaction considérée comme un concept microscopique	1		4			5
EqNP3	l'explication de l'état d'équilibre au plan microscopique n'est pas enseignée						0
EqNP4	mention de quelque chose d'indéfini pour expliquer l'état d'équilibre	1		3			3

Après confrontation à trois réponses d'élèves sur les raisons de l'arrêt d'une transformation non totale, la plupart des enseignants (12) déclarent indispensable de calculer le quotient de réaction dans l'état final d'un système et montrer qu'il est égal à la constante d'équilibre pour expliquer l'arrêt d'une transformation chimique (EqA1).

Pour parler du caractère dynamique de l'état d'équilibre, bon nombre d'enseignants (11) font appel à l'égalité des vitesses ou à la compensation des réactions inverses (EqA2). Le recours à l'égalité des quantités formées et consommées (EqA3), ou aux chocs efficaces entre particules (EqA7), est beaucoup moins fréquent. Deux enseignants utilisent une analogie (EqA4). Dans les propos tenus avant la présentation des réponses d'élèves, l'explication de l'état d'équilibre en termes d'égalité des vitesses ou de compensation des réactions inverses (EqA2, 4 enseignants) bien que peu évoquée l'est davantage que celle en termes de chocs efficaces (EqA7, un enseignant), dont l'un des enseignants dit « *qu'elle tombe un peu à plat* ».

Ceci nous amène à constater que l'introduction de l'état d'équilibre dans le programme par l'aspect microscopique (EqA6) est évoquée par un seul enseignant. Ce même enseignant déclare utiliser un logiciel de simulation (EqA8). Deux autres enseignants parlent spontanément de chocs efficaces à propos du niveau microscopique sans faire de lien avec l'état d'équilibre (EqA9).

A côté de ces réponses attendues certains enseignants ont eu des propos imprévus. Trois enseignants font appel à quelque chose d'indéfini (EqNP4) pour évoquer le caractère dynamique.

Cinq enseignants considèrent la vitesse de réaction ou la réaction chimique²⁴ comme un concept microscopique (EqNP2).

Un autre enseignant s'interroge sur la différence entre la vitesse de réaction définie en cinétique en début de programme et les vitesses des réactions inverses invoquées dans l'état d'équilibre (EqNP1).

Après la réponse R6

La réponse R6 oppose à tort l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, puisqu'elle ne mentionne que des grandeurs macroscopiques.

R6 : *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 restent constantes. 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.*

Le tableau 63 concerne les réponses fournies au cours de la totalité de l'entretien y compris après examen de la réponse R6.

²⁴ sans se placer dans le cas d'une réaction chimique élémentaire.

Tableau 63 : répartition des propos concernant l'enjeu « équilibre et modèles » pour tout l'entretien

code	degrés de spontanéité	Type I _{TH}	Type II _{TH}	Type II _{RE}	Type III _{TH}	Type III _{RE}	Nb
	catégories de réponses						
EqA1	état d'équilibre et quotient de réaction			12			12
EqA2	état d'équilibre et réactions inverses	1	3	10			11
EqA3	état d'équilibre et égalité des quantités formées et consommées			5			5
EqA4	utilisation d'une analogie.			3			3
EqA5	la vitesse de réaction est une grandeur macroscopique					14	14
EqA6	présentation de l'état d'équilibre par l'aspect microscopique	1					1
EqA7	état d'équilibre et chocs efficaces	1		4			5
EqA8	utilisation d'un logiciel de simulation	1		1			2
EqA9	chocs efficaces au plan microscopique	1		1		10	12
EqNP1	différence entre la vitesse de réaction définie en cinétique et la vitesse des réactions inverses			4			4
EqNP2	la réaction chimique ou la vitesse de réaction considérée comme un concept microscopique	1		12			12
EqNP3	l'explication de l'état d'équilibre au plan microscopique n'est pas enseignée			6			6
EqNP4	mention de quelque chose d'indéfini pour expliquer l'état d'équilibre	1		4			4

Sur les quinze enseignants à qui la réponse R6 a été montrée, douze considèrent cette réponse comme satisfaisante. Certains (6) justifient leur appréciation en disant que l'élève distingue les deux échelles de description. L'analyse de leurs propos permet de dire que onze enseignants, comme le fait l'élève dans la réponse R6, situent la réaction chimique ou la vitesse de réaction au plan microscopique (EqNP2). Sur la totalité de l'entretien douze enseignants expriment ce point de vue à un moment ou à un autre.

En réponse à une question fermée sur la vitesse de réaction (qp6.2b, cf § II-2), douze enseignants affirment cependant que la vitesse de réaction est une grandeur macroscopique (EqA5). Deux autres le font après hésitation tandis que le quinzième enseignant argumente assez longuement pour dire que la vitesse dont l'élève parle appartient au niveau microscopique. Parmi les quatorze enseignants ayant reconnu que la vitesse est une grandeur macroscopique (EqA5), cinq ne fournissent aucun argument pour étayer leur réponse, quatre précisent que la vitesse est liée à des

grandeurs macroscopiques (quantité de matière, avancement, concentration), quatre invoquent son caractère mesurable.

En réponse à une question fermée portant sur les chocs (qp6.2c, cf § II-2), dix enseignants situent bien les chocs efficaces entre particules à l'échelle microscopique (EqA9) ; douze ont exprimé cette idée au cours de l'entretien. Toujours à l'occasion de l'examen de la réponse R6, quatre enseignants font un lien entre l'état d'équilibre chimique et les chocs efficaces (EqA7) ; ils sont cinq à l'avoir dit au cours de la totalité de l'entretien. Par ailleurs six enseignants précisent qu'ils ne traitent pas la partie du programme relative à l'interprétation microscopique de l'état d'équilibre (EqNP3) soit par manque de temps, soit pour ne pas surcharger les élèves, soit parce que cela ne fait pas partie des compétences exigibles. Huit autres enseignants signalent que cette interprétation est peu utilisée.

Distinguer le niveau macroscopique et le niveau microscopique lors d'explications ne paraît pas constituer un objectif important : quatre enseignants jugent que dire « *la réaction continue dans un sens et dans l'autre, c'est déjà pas mal* », alors que six autres se satisfont de l'opposition qui est faite entre ce qu'on voit et ce qu'ils disent être la réalité « *opposer ce qui était stabilisé à ce qui se passe en vrai c'est-à-dire ce qui bouge quoi* ».

Pour résumer, la présentation de la réponse R6 a permis comme prévu de centrer les entretiens sur l'interprétation microscopique de l'état d'équilibre. Il ressort que l'interprétation en termes de chocs efficaces est peu utilisée et que la plupart des enseignants situent les réactions chimiques ou les vitesses de réaction au plan microscopique. Ce n'est qu'après une forte sollicitation qu'ils prennent conscience de leur erreur et qu'ils situent correctement la vitesse de réaction au niveau macroscopique et les chocs efficaces au niveau microscopique.

III-1.3.3) Discussion

III-1.3.3.1) Éléments de réponses aux questions de recherche

- Les enseignants privilégient-ils un modèle à un autre pour expliquer l'état d'équilibre chimique ?

Après l'examen des trois premières réponses d'élèves sur les raisons de l'arrêt d'une transformation chimique, dont deux mentionnent la vitesse des réactions inverses, il est demandé aux enseignants ce qu'ils attendent comme réponse à cette question

(qp6.2a). Nous avons vu que douze enseignants attendent une justification faisant intervenir le quotient de réaction.

Parmi eux, deux enseignants attendent le calcul du quotient de réaction dans l'état final accompagné d'une justification cinétique. Deux autres encore attendraient à côté de la réponse thermodynamique une réponse cinétique, si la question était formulée différemment (« *il faudrait demander s'il se passe encore quelque chose* » ou bien « *la définition de l'équilibre dynamique* »). Les huit autres enseignants n'attendent pas de justification cinétique. Trois d'entre eux donnent une raison : l'un pense qu'on ne demande pas aux élèves d'être plus explicites, un autre considère que comprendre « *que ce soit stable et que ça bouge plus me paraît le plus important* » sans avoir besoin de parler de vitesse, un troisième déclare que « *des fois ils veulent en dire peut-être un peu trop par rapport à ce qu'ils maîtrisent vraiment* » expliquant ainsi que demander plus aux élèves contribuerait à leur faire commettre des erreurs.

Deux enseignants déclarent souhaiter une réponse cinétique « *j'aurais dit le système cesse d'évoluer car la réaction dans le sens direct et la réaction dans le sens inverse se font à la même vitesse* » et « *moi ce que je demande finalement c'est que deux réactions continuent à se faire, surtout pas dire qu'il se passe plus rien* », sans parler du quotient de réaction.

Finalement la plupart des enseignants interrogés privilégient l'utilisation du modèle thermodynamique puisqu'ils attendent une réponse mentionnant le calcul du quotient de réaction. Un grand nombre d'entre eux n'attache pas une grande importance aux interprétations dynamiques de l'état d'équilibre chimique, donc aux modèles cinétiques. La distinction entre ce qui relève du microscopique et ce qui relève du macroscopique n'est pas toujours claire.

III-1.3.3.2) À propos de vitesse de réaction

L'analyse des entretiens a fait émerger des questions complémentaires concernant la vitesse de réaction.

Les enseignants ont-ils perçu le changement à propos du concept de vitesse de réaction lorsqu'on passe de transformations totales représentées par une seule réaction à des transformations non totales représentées par un couple de réactions inverses ? Dans le premier cas, il est question d'une seule vitesse de réaction ; dans le second, on n'accède expérimentalement qu'à la vitesse de la transformation ou

vitesse nette de réaction qui est la différence entre la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse (voir chapitre 2).

Au cours des entretiens on trouve des interrogations à propos de ce changement chez quatre enseignants (EqNP1). Ils remarquent que la vitesse dont parlent les élèves dans les réponses examinées, n'est pas la vitesse « *au sens chimique du terme vitesse de réaction comme nous on l'entend* », qui est « *d'ordre macroscopique* », qu'on définit « *avec l'avancement* ».

L'un des enseignants se demande comment on peut parler de deux vitesses pour des réactions en sens inverse, « *avec deux tableaux d'avancement* ». Il préfère dire « *qu'il se produit autant de produit pendant un temps donné qu'il s'en détruit par la réaction inverse pendant la même durée* » (EqA3). Cette explication n'utilise pas le mot vitesse, ne mentionne pas l'avancement ; elle exprime cependant que les vitesses des réactions inverses sont égales. Cet enseignant met l'accent sur une difficulté qu'introduit la définition de la vitesse de réaction à partir de l'avancement, définition donnée à propos de transformations totales. Cette difficulté n'apparaissait pas dans l'ancien programme ; il était en effet question de vitesse de formation ou de disparition d'une espèce chimique.

Les trois autres enseignants fournissent une définition microscopique de la vitesse, qui s'oppose au caractère macroscopique de la vitesse de réaction définie en cinétique, afin de marquer la différence entre les deux types de vitesse.

L'un d'eux raisonne en nombre de molécules formées ou consommées, « *si en une seconde il se forme deux molécules d'ammoniac en une seconde il en disparaît également deux* », adaptant ainsi la définition des vitesses de l'ancien programme au plan microscopique. Il n'envisage pas de chocs entre particules ce qui est en accord avec le fait qu'il dit ne pas traiter cette partie du programme.

Au contraire un autre explique le lien qu'il fait en cours entre vitesse et chocs entre particules en rappelant « *qu'il y a autant de chocs (..) pendant la même unité de temps entre les réactifs que de chocs efficaces entre les produits. Ce qui veut dire que ça va aussi vite d'un côté que de l'autre* ». Il ajoute qu'une fois que l'élève « *a compris que la vitesse entre guillemets dans un sens et dans un autre c'était dû (..) au nombre de chocs par unité de temps* » la différence entre la vitesse définie au début du programme et celle-ci « *ne gêne pas sa compréhension du phénomène* ».

Le dernier de ces trois enseignants considère que puisque la vitesse est interprétée en termes de chocs efficaces dans le modèle microscopique, lorsque les élèves

« *parlent de vitesse pour l'interprétation de l'équilibre chimique ils sont là dans le modèle microscopique* ». Faire le parallèle avec la pression d'un gaz peut aider à comprendre en quoi le point de vue de cet enseignant est discutable. Une définition macroscopique de la pression d'un gaz consiste à dire qu'elle est une grandeur scalaire quotient de la force moyenne s'exerçant sur une paroi et de la surface de cette paroi ($P=F/S$). Quand on donne interprétation microscopique de la pression (voir les travaux de Méheut 1996, Chauvet et Duprez 2003), on considère que la pression est liée aux chocs entre particules mais elle est toujours une grandeur macroscopique. Les « événements » microscopiques sont les chocs entre particules. Changer de cadre d'interprétation ne modifie pas le caractère macroscopique de la pression. En ce qui concerne la vitesse de réaction le raisonnement est similaire. S'il s'agit d'une réaction élémentaire, la vitesse de réaction est directement liée à la fréquence des chocs efficaces entre réactifs (théorie des collisions), mais reste une grandeur macroscopique.

Pour conclure il faut noter qu'un petit nombre d'enseignants soulève à juste titre le changement qui s'opère lorsqu'on passe de la vitesse de réaction pour une transformation totale représentée par une seule réaction à la vitesse de réaction pour une transformation non totale représentée par un couple de réactions inverses (ceci n'est pas évoqué par le programme, voir chapitre 2).

III-2) Quelles difficultés des élèves les enseignants reconnaissent-ils ?

III-2.1) Problématique

Au cours de l'entretien, les enseignants ont cité des difficultés éprouvées par les élèves ainsi que des erreurs qu'ils commettent. Compte tenu des enjeux identifiés, nous attendions que les enseignants fassent référence à certaines difficultés (D) et à certaines erreurs (E).

III-2.1.1) Difficulté et erreur

Nous considérons qu'une difficulté est présente quand un élève ne parvient pas à donner la réponse attendue, à faire le raisonnement attendu ou quand un comportement attendu n'est pas observé. Une difficulté peut se manifester par un comportement ou un raisonnement différent de celui qui est attendu et qui n'est pas cohérent avec le savoir reconnu, le savoir enseigné, nous dirons alors que ce raisonnement ou ce comportement est une erreur. À une difficulté peuvent donc

correspondre une ou plusieurs erreurs. Mais une difficulté ne se traduit pas systématiquement par une erreur ; parfois elle conduit à une absence de réponse ou à une lacune dans la réponse.

On voit donc qu'une difficulté peut se manifester de différentes manières. Pour des raisons de simplicité nous regrouperons sous le terme générique « erreur », des erreurs effectives et des lacunes dans les réponses.

III-2.1.2) Difficultés et « erreurs » attendues

L'analyse du programme nous a permis de dégager trois grands thèmes : « évolution et critère », « équilibre et modèles », « transformation et réaction ». À propos de ces trois thèmes, les résultats de recherches antérieures et de nos questionnaires nous ont permis de repérer certaines difficultés des élèves.

Nous décrivons les difficultés et les « erreurs » que nous attendions que les enseignants mentionnent au cours de l'entretien.

En ce qui concerne l'évolution des systèmes, l'étude des transformations non totales suppose des changements de raisonnement ; cela peut expliquer la difficulté à comprendre la distinction entre une transformation totale et une transformation non totale (D1) ou entre l'avancement maximal et l'avancement final²⁵ ce qui peut amener certains élèves à considérer que l'avancement final est toujours égal à l'avancement maximal (E1). Certains élèves ressentent aussi une difficulté à concevoir la notion même de transformation dans le sens inverse (D2) (Van Driel et al., 1998), ce qui peut se traduire par l'erreur consistant à dire que le sens d'évolution est toujours le sens direct (E2) (Niaz, 1995). Nous avons vu dans nos questionnaires que les élèves éprouvent des difficultés à exprimer le quotient de réaction (D3), difficultés qui se manifestent sous différentes formes, enlever la concentration d'un soluté de l'expression du quotient de réaction (E3), introduire la concentration d'un solide ou du solvant dans l'expression du quotient (E4), utiliser la quantité de matière au lieu de la concentration pour un soluté (E5). Nous avons aussi noté que les élèves pouvaient prévoir un sens d'évolution faux (E6), conséquence d'une difficulté à prendre en compte une limite d'application du critère d'évolution (D4).

En ce qui concerne le thème « équilibre et modèles », il paraît très probable que les élèves ont du mal à expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête (D5), puisqu'il s'agit d'abandonner un système explicatif abondamment

²⁵ En terminale l'avancement est noté avec la lettre x , l'avancement final est donc x_{final} et l'avancement maximal x_{max}

utilisé les années précédentes. Nous avons noté qu'un grand nombre d'élèves ne pense pas à calculer le quotient de réaction dans l'état final pour justifier l'équilibre du système (E7). On peut s'attendre également à ce que les élèves éprouvent des difficultés à concevoir la simultanéité des réactions inverses (D6) (cf chapitre 3, § I-2.2.3), ce qui peut se traduire par une explication évoquant des processus successifs (E8) ou ne mentionnant qu'un seul processus « la réaction » se produisant dans les deux sens (E9). Les élèves éprouvent aussi une difficulté à désigner ce qui est à l'équilibre (D7) (cf chapitre 3, § IV-4.1), difficulté qui se manifeste par une mauvaise dénomination de ce qui est à l'équilibre (E10).

En ce qui concerne le thème « transformation et réaction », on peut attendre une difficulté à comprendre la distinction entre transformation et réaction (D8) qui se traduit par une mauvaise utilisation des termes transformation et réaction (E11). Nous avons remarqué que certains élèves allaient jusqu'à nier l'arrêt de la transformation (E12) et que d'autres recherchaient une stricte correspondance entre l'équation chimique et la composition du système (E13). Nous avons également noté qu'une évocation mal maîtrisée du caractère dynamique de l'état d'équilibre peut conduire les élèves à considérer que la réaction chimique est un concept microscopique (E14) ce qui révèle une difficulté à situer le concept de réaction chimique au plan macroscopique (D9).

Le tableau 64 présente les difficultés (D) et les « erreurs » (E) des élèves dont nous cherchons la mention dans les propos des enseignants. Les trois thèmes ou enjeux, « évolution et critère », « équilibre et modèles », « transformation et réaction », sont désignés respectivement par les abréviations évol, Eq, Tr.

Tableau 64 : difficultés et « erreurs » recherchées

enjeu		Difficultés recherchées		Erreurs recherchées
évol	D1	Comprendre la distinction entre transformation totale et non totale (entre x_{final} et x_{max})	E1	x_{final} est toujours égal à x_{max}
évol	D2	Concevoir une transformation dans le sens inverse	E2	Le sens d'évolution est toujours le sens direct
évol	D3	Exprimer le quotient de réaction	E3	Omettre la concentration d'un soluté absent dans l'expression du quotient de réaction
			E4	Introduire la concentration d'un solide ou du solvant dans l'expression du quotient de réaction
			E5	Utiliser la quantité de matière au lieu de la concentration pour un soluté
évol	D4	Prendre en compte une limite d'application du critère	E6	Sens d'évolution prévu à l'aide du critère irréalisable
Eq	D5	Expliquer l'arrêt d'une transformation non totale	E7	Pas de calcul pour prouver l'état d'équilibre
Eq	D6	Concevoir la simultanéité des réactions inverses	E8	Réactions inverses successives
			E9	« la » réaction au lieu des deux réactions inverses
Eq	D7	Comprendre que ce qui est à l'équilibre c'est le système	E10	Mauvaise dénomination de ce qui est à l'équilibre
Tr	D8	Comprendre la distinction transformation réaction	E11	Mauvaise utilisation des termes transformation et réaction
			E12	Nier l'arrêt de la transformation
			E13	Faire correspondre la composition du système à l'équation chimique
Tr	D9	Situer le concept de réaction chimique au plan macroscopique	E14	La réaction chimique considérée comme un concept microscopique

III-2.2) Degré de spontanéité des réponses

Rappelons que les entretiens comportaient deux parties, une première partie composée de questions ouvertes ou focalisant sur un thème, une deuxième partie s'appuyant sur l'examen de réponses d'élèves.

Compte tenu de la forme des questions posées durant l'entretien, les difficultés et les erreurs citées au cours des deux premières séries de questions ouvertes (qp1 et qp2) sont considérées comme étant de type I, alors que si elles sont fournies en réponses à des questions moins ouvertes (qp3, qp4 et qp5) elles sont considérées comme étant de type II. Aucune question fermée à propos des difficultés d'élèves n'ayant été posée, les réponses fournies sont uniquement de deux types, I et II, c'est pourquoi le type III n'est pas reporté dans les tableaux de résultats.

III-2.3) Difficultés et « erreurs » citées par les enseignants

Les difficultés et les « erreurs » des élèves citées par les enseignants figurent dans les tableaux 65 et 66. Nous attendions que les enseignants mentionnent certaines difficultés, d'autres n'étaient pas attendues a priori. Ces dernières ont été prises en compte dès qu'elles ont été citées par deux enseignants.

Tableau 65 : difficultés et « erreurs » citées

enjeu	Difficultés recherchées		citées	« Erreurs » recherchées		citées
évol	D1	Comprendre la distinction entre transformation totale et non totale (entre x_{final} et x_{max})	X	E1	x_{final} est toujours égal à x_{max}	X
évol	D2	Concevoir une transformation dans le sens inverse	X	E2	Le sens d'évolution est toujours le sens direct	X
évol	D3	Exprimer le quotient de réaction	X	E3	Omettre la concentration d'un soluté absent dans l'expression du quotient de réaction	
				E4	Introduire la concentration d'un solide ou du solvant dans l'expression du quotient de réaction	X
				E5	Utiliser la quantité de matière au lieu de la concentration pour un soluté	X
évol	D4	Prendre en compte une limite d'application du critère		E6	Sens d'évolution prévu à l'aide du critère irréalisable	X
Eq	D5	Expliquer l'arrêt d'une transformation non totale	X	E7	Pas de calcul pour prouver l'état d'équilibre	X
Eq	D6	Concevoir la simultanéité des réactions inverses	X	E8	Réactions inverses successives	X
				E9	« la » réaction au lieu des deux réactions inverses	X
Eq	D7	Comprendre que ce qui est à l'équilibre c'est le système		E10	Mauvaise dénomination de ce qui est à l'équilibre	X
Tr	D8	Comprendre la distinction transformation réaction	X	E11	Mauvaise utilisation des termes transformation et réaction	X
				E12	Nier l'arrêt de la transformation	X
				E13	Faire correspondre la composition du système à l'équation chimique	X
Tr	D9	Situer le concept de réaction chimique au plan macroscopique		E14	La réaction chimique considérée comme un concept microscopique	

Tableau 66 : difficultés et « erreurs » citées (suite)

	Difficultés citées non attendues		« Erreurs » citées non attendues	
Tr	D10	Concevoir la présence de « produits » dans l'état initial	E15	écrire une concentration nulle pour des produits présents dans l'état initial
Tr	D11	Comprendre la signification du changement de symbole		
	D12	Faire la différence entre concentration effective et concentration apportée		
	D13	Relier la quantité d'électrons ayant transité dans le circuit électrique (pile, électrolyse) à l'avancement		
	D14	Faire la différence entre pile et électrolyse		
	D15	Trouver une démarche pour passer de la conductance ou du pH à la constante d'équilibre K		
	D16	Utilisation du tableau d'avancement		
	D17	Écriture des équations chimiques		
	D18	Conversion d'unités notamment en conductimétrie		

Voyons de façon un peu plus détaillée à quoi correspondent les difficultés citées par les enseignants et qui n'étaient pas attendues.

Parmi celles-ci, deux peuvent être rattachées à l'un des thèmes étudiés, le thème « transformation et réaction ».

D10 : la présence dans l'état initial du système de toutes les espèces figurant dans l'équation de réaction (les « réactifs » et les « produits ») constitue une difficulté spécifique de ce programme. En effet auparavant des situations où toutes les espèces sont présentes initialement et où on demande de prévoir le sens d'évolution du système n'étaient pas traitées. Cette difficulté se manifeste par l'erreur qui consiste à écrire que la quantité de matière des « produits » est nulle dans l'état initial (E15), ce qui correspond au cas que les élèves ont toujours rencontré auparavant. Notons que cette erreur n'a pas été rencontrée dans les réponses d'élèves aux questionnaires.

D11 : le passage de la flèche au signe égal (« = ») dans l'écriture de l'équation chimique peut être source d'une difficulté à comprendre la signification de ce symbole, qui traduit le fait qu'une transformation peut être représentée par deux réactions.

D12 : la différence entre la concentration effective d'une espèce en solution et la concentration de cette espèce qu'on a dissoute pour réaliser la solution peut poser

problème dans le cas où cette espèce réagit avec l'eau de façon non totale. Il faut clairement distinguer ce qu'on a introduit initialement (la concentration apportée) et la concentration de l'espèce dans l'état final après interaction avec l'eau (la concentration effective). Cette difficulté existait aussi dans l'ancien programme (différence entre C et $[AH]$ dans le cas des acides faibles par exemple).

D13 et D14 sont liées aux phénomènes d'oxydoréduction auxquels nous ne nous sommes pas spécifiquement intéressés.

D15 : difficulté des élèves à trouver la démarche permettant de résoudre un exercice faisant intervenir soit la conductance d'une solution, soit le pH d'une solution pour parvenir à la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation chimique étudiée.

D16, D17 et D18 sont des difficultés non spécifiques du programme de terminale.

On constate que la plupart des difficultés et « erreurs » attendues ont été citées. Voyons maintenant les nombres d'enseignants qui les ont citées.

III-2.4) Tableaux de résultats

Pour des raisons de mise en page, nous ne pouvons pas faire figurer dans un seul tableau toutes les difficultés et « erreurs » citées par les enseignants. Nous présentons les résultats sous forme d'un tableau regroupant les difficultés, et d'un autre mentionnant les « erreurs ».

Tableau 67 : nombre d'enseignants qui citent une difficulté et circonstances de cette évocation

		Degré de spontanéité	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}	Nb
thème	code	Difficultés recherchées				
évol	D1	Comprendre la distinction entre transformation totale et non totale (entre x_{final} et x_{max})	5	0	1	6
évol	D2	Concevoir une transformation dans le sens inverse	4	1	0	5
évol	D3	Exprimer le quotient de réaction	0	1	0	1
évol	D4	Prendre en compte une limite d'application du critère	0	0	0	0
Eq	D5	Expliquer l'arrêt d'une transformation non totale	0	11	0	11
Eq	D6	Concevoir la simultanéité des réactions inverses	0	0	1	1
Eq	D7	Comprendre que ce qui est à l'équilibre c'est le système	0	0	0	0
Tr	D8	Comprendre la distinction transformation réaction	1	11	0	11
Tr	D9	Situer le concept de réaction chimique au plan macroscopique	0	0	0	0
		Difficultés citées non attendues				
Tr	D10	Concevoir la présence de « produits » dans l'état initial	2	9	0	9
Tr	D11	Comprendre la signification du changement de symbole	3	0	0	3
	D12	Différence entre concentration effective et concentration apportée	2	0	0	2
	D13	Relier la quantité d'électrons ayant transité dans le circuit électrique (pile, électrolyse) à l'avancement	3	0	0	3
	D14	Différence entre pile et électrolyse	4	0	0	4
	D15	Trouver une démarche pour passer de la conductance ou du pH à la constante d'équilibre K	2	0	0	2
	D16	Utilisation du tableau d'avancement	6	0	0	6
	D17	Écriture des équations chimiques	4	0	0	4
	D18	Conversion d'unités notamment en conductimétrie	5	0	0	5

Tableau 68 : nombre d'enseignants qui citent les « erreurs » et circonstances de cette évocation.

thème	difficulté	code erreur	Degré de spontanéité	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}						Nb
			« Erreurs » recherchées ou citées			R1	R2	R3	R4	R5	R6	
évol	D1	E1	x_{final} est toujours égal à x_{max}	1	0							1
	D2	E2	Le sens d'évolution est toujours le sens direct	2	1					1		4
	D3	E3	Omettre la concentration d'un soluté absent dans l'expression du quotient de réaction	0	0	13						13
		E4	Introduire la concentration d'un solide ou du solvant dans l'écriture du quotient de réaction	3	8							8
		E5	Utiliser la quantité de matière au lieu de la concentration pour un soluté	4	0							4
	D4	E6	Sens d'évolution prévu à l'aide du critère irréalisable	0	0	13	11					15
Eq	D5	E7	Pas de calcul pour prouver l'état d'équilibre	0	0			11	8	7	4	11
	D6	E8	Réactions inverses successives	0	0					10		10
		E9	« la » réaction au lieu des deux réactions inverses	0	0						3	3
	D7	E10	Mauvaise dénomination de ce qui est à l'équilibre	0	0			0	2	7		8
Tr	D8	E11	Mauvaise utilisation des termes transformation et réaction	0	3				6			6
		E12	Nier l'arrêt de la transformation	0	0			5				5
		E13	Faire correspondre la composition du système à l'équation chimique	0	2							2
	D9	E14	La réaction chimique considérée comme un concept microscopique	0	0						0	0
	D10	E15	Écrire une concentration nulle pour des produits présents dans l'état initial	0	3							3

La présence d'une case grisée signifie que l'erreur (ligne) ne figure pas dans cette réponse d'élève (colonne).

Ces deux tableaux montrent quelles sont les difficultés et « erreurs » citées spontanément et celles qui sont citées seulement en réponse à des questions ciblées ou lors de l'examen de réponses d'élèves.

Concernant le thème « évolution et critère » sont évoquées spontanément trois difficultés ou les erreurs associées : comprendre la distinction entre transformation

totale et non totale, (D1, 5 enseignants ; E1, 1 enseignant), concevoir une transformation dans le sens inverse, (D2, 4 enseignants ; E2, 2 enseignants), exprimer le quotient de réaction (E4, 3 enseignants ; E5, 4 enseignants). En réponse à des questions plus ciblées huit enseignants relèvent que les élèves ont tendance à introduire la concentration d'un solide ou du solvant dans l'expression du quotient de réaction (E4). Parmi les réponses d'élèves trois comportent des erreurs associées au thème « évolution et critère ». Deux sont repérées par la plupart des enseignants, la modification du quotient de réaction (E3, 13 enseignants) et le sens d'évolution irréalisable (E6, 15 enseignants), la troisième par contre (E2, le sens d'évolution est toujours le sens direct) n'est relevée que par un enseignant, les autres ne l'ont pas remarquée peut-être distraits par la conception pendulaire de l'équilibre chimique exprimée dans cette réponse (R5).

Concernant le thème « équilibre et modèles », aucune difficulté ou erreur associée n'est citée spontanément par les enseignants. Il faut une question ciblée pour que les enseignants reconnaissent une (D5 ; 11 enseignants) des difficultés de ce thème, expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête. Face à des réponses d'élèves, trois « erreurs » sont reconnues par une bonne proportion des enseignants, l'absence de calcul du quotient de réaction pour prouver l'état d'équilibre (E7, 11 enseignants), les réactions inverses successives (E8 ; 10 enseignants), la mauvaise dénomination de ce qui est à l'équilibre (E10, 8 enseignants). La quatrième (« la » réaction au lieu des deux réactions inverses) est plus rarement repérée (E9, 3 enseignants). Notons que parmi les huit enseignants qui montrent leur désaccord avec la dénomination adoptée par l'élève pour désigner ce qui est à l'équilibre (E10) certains le font à propos de la réponse R4 (2 enseignants), d'autres à propos de R5 (7 enseignants), aucun à propos de la réponse R3. La formulation adoptée dans cette dernière réponse « *on est donc bien à l'état d'équilibre* » ne suscite pas de remarque des enseignants au contraire des deux autres, « *la transformation en état d'équilibre* » (R4) et « *la réaction n'évolue plus* » (R5).

Concernant le thème « transformation et réaction », un seul enseignant évoque spontanément la difficulté à distinguer transformation et réaction (D8). Aucun enseignant ne parle de difficulté au sujet de la signification macroscopique du concept de réaction chimique (D9). Deux difficultés non attendues sont citées spontanément : comprendre la signification du changement de symbole (D11, 3 enseignants), concevoir la présence de produits dans l'état initial (D10, 2

enseignants). En réponse à une question ciblée, la distinction entre transformation et réaction (D8) est reconnue comme une difficulté par onze enseignants tandis que deux des trois erreurs associées sont évoquées (E11, 3 enseignants ; E13, 2 enseignants) ; la difficulté à concevoir la présence de « produits » dans l'état initial (D10) est alors mentionnée par une bonne proportion d'enseignants (9) ainsi que l'erreur associée (E15, 3 enseignants). Trois erreurs figurent dans des réponses d'élèves ; deux de ces erreurs sont reconnues (E11, 6 enseignants ; E12, 5 enseignants). Par contre la troisième, la réaction chimique considérée comme un concept microscopique (E14) n'est repérée par aucun enseignant.

III-2.5) Discussion

Dans ce paragraphe nous fournissons des éléments de réponse aux questions de recherche

III-2.5.1) Éléments de réponses aux questions de recherche

- Quelles sont les erreurs ou difficultés des élèves que les enseignants :
 - citent spontanément ? Ou moins spontanément ?
 - évoquent à l'examen de réponses d'élèves ?

Au vu de ces résultats (cf tableau 69), il apparaît que certains enseignants ont conscience des difficultés suscitées par l'étude de transformations non totales (D1) alors que jusque là toutes les transformations abordées étaient totales. Ils ont également perçu que la notion de transformation inverse posait problème (D2). Des erreurs (E4, E5) concernant l'expression du quotient de réaction sont également mentionnées. Un seul enseignant évoque spontanément la difficulté à distinguer transformation et réaction (D8).

Lorsqu'on les sollicite de façon plus ciblée, la plupart des enseignants reconnaissent les difficultés des élèves à expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête (D5), à comprendre la distinction entre transformation et réaction (D8), à concevoir la présence de « produits » dans l'état initial (D10).

Tableau 69 : récapitulatif des difficultés et erreurs repérées

thème	difficulté	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}	code	Type I _{Th}	Type II _{Th}	Type II _{RE}						Nb
								R1	R2	R3	R4	R5	R6	
évol	D1	5	0	1	E1	1	0							1
	D2	4	1	0	E2	2	1					1		4
	D3	0	1	0	E3	0	0	13						13
					E4	3	8							8
					E5	4	0							4
	D4	0	0	0	E6	0	0	13	11					15
Eq	D5	0	11		E7	0	0			11	8	7	4	11
	D6	0	0	1	E8	0	0					10		10
					E9	0	0						3	3
	D7	0	0	0	E10	0	0			0	2	7		8
Tr	D8	1	11	0	E11	0	3				6			6
					E12	0	0			5				5
					E13	0	2							2
	D9	0	0	0	E14	0	0						0	0
	D10	2	9	0	E15	0	3							3

À l'examen de réponses d'élèves, les enseignants repèrent certaines erreurs ou difficultés dont ils n'avaient pas parlé auparavant. En relation avec le thème « évolution et critère », la plupart des enseignants repèrent la modification de l'expression du quotient de réaction (E3), l'erreur dans la prévision du sens d'évolution (E6) liée à une application mécanique du critère d'évolution. En relation avec le thème « équilibre et modèles », une bonne proportion des enseignants reconnaît l'erreur (E8) manifestant une difficulté à concevoir la simultanéité des réactions inverses. Ils relèvent également l'erreur (E10) concernant la nature de ce qui est à l'équilibre.

Parmi les erreurs, certaines sont repérées dans les réponses d'élèves par la plupart des enseignants, d'autres par moins de la moitié d'entre eux. Ainsi la plupart des enseignants expriment bien leur surprise devant l'absence de calcul pour prouver qu'un système est à l'équilibre chimique (E7), mais ils sont moins de la moitié à reconnaître des erreurs liées à une mauvaise distinction entre transformation et réaction.

Aucun enseignant ne reconnaît l'erreur consistant à situer la réaction chimique au niveau microscopique (E14). Notons qu'aucun enseignant n'a évoqué de difficulté à ce propos.

III-2.5.2) Les enseignants trouvent-ils des raisons à certaines difficultés ou erreurs des élèves ?

On peut parfois attribuer des difficultés et erreurs à des conceptions ou raisonnements spontanés. On peut également rechercher leurs origines dans les contenus et pratiques d'enseignement. À l'occasion des entretiens qui ont été menés, nous cherchons à savoir si les enseignants proposent de telles explications pour certaines difficultés ou erreurs qu'ils mentionnent.

Nous reprenons les deux difficultés les plus citées, comprendre la distinction transformation réaction (D8), et expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête (D5). Nous nous intéressons également à deux erreurs repérées par la plupart des enseignants (13), la modification de l'expression du quotient de réaction (E3) et la prévision d'un sens d'évolution irréalisable (E6), alors même que les difficultés associées n'avaient pas été mentionnées avant confrontation aux réponses d'élèves.

III-2.5.2.1) Distinction entre transformation et réaction

Quelle raison les enseignants donnent-ils à la difficulté des élèves à comprendre la distinction entre transformation et réaction ?

Quatre enseignants ne fournissent aucune explication.

Cinq enseignants disent que l'accent n'est pas mis sur cette distinction, les termes employés vont de « *on n'insiste pas* » à « *j'ai plutôt tendance à laisser un peu de côté le terme transformation* ». Certains de ces enseignants ajoutent « *on joue sur la subtilité là* » ou « *ça n'est pas une obligation en soi* ». Un sixième enseignant dit à la fin de l'entretien que la distinction n'a pas d'utilité en terminale « *dans la plupart des cas* ».

Quatre autres enseignants pensent que l'accent est mis sur le concept de réaction parce qu'il est plus utile, parce qu'il permet de faire des exercices. L'un de ces enseignants dit que « *les élèves ont l'impression très rapidement que ce qui va être important c'est de travailler avec la réaction* », à partir de laquelle « *je vais pouvoir traiter un exercice* » ajoute un second enseignant. Un autre enseignant annonce passer très rapidement de la transformation à la réaction parce que son but c'est

« écrire l'équation de la réaction, dresser un tableau d'avancement, calculer un $x_{\max}$ et puis faire des calculs avec ». Le dernier de ces enseignants déclare que « la base c'est l'équation de réaction » sans qu'il soit nécessaire de toujours parler de transformation, qui est mise en « *surcouche après* » et qui n'est pas un « *critère important pour la résolution de l'exercice* ».

Deux autres enseignants relèvent que l'absence de distinction provient d'une prise en compte insuffisante du problème par les enseignants parce qu'ils n'ont pas compris l'enjeu ou par habitude.

Nous avons donc là différentes manières d'expliquer ces difficultés : accent mis sur la réaction tendant à occulter la transformation, traitement insuffisant de la question par les enseignants.

III-2.5.2.2) Expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête

Pourquoi selon les enseignants les élèves éprouvent ils des difficultés à expliquer l'arrêt d'une transformation non totale ?

Six enseignants déclarent que l'arrêt d'une transformation non totale n'est pas (ou très peu) l'objet de questions dans les exercices ou les sujets de baccalauréat. Un autre s'inquiète « *mais dans le programme on devrait faire ça ?* ».

Nous l'avons vu, onze enseignants considèrent que les élèves ont des difficultés à expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête. Cinq ne donnent aucune raison à ces difficultés. Deux signalent que l'explication faisant appel au microscopique est compliquée pour les élèves ; un enseignant indique qu'elle est vue trop rapidement. Un autre enseignant considère que l'explication qui peut être donnée est abstraite.

P11 : On a encore un peu de réactif mais il s'est formé des produits et que tout ça baigne en solution ça reste et il se passe plus rien (..) c'est toujours finalement quelque chose d'abstrait, c'est sûr.

Un autre enseignant considère que la réponse par épuisement du réactif limitant est fréquente, car on demanderait souvent de rechercher le réactif limitant.

P8 : Parce que la question qui leur est posée tellement souvent en exercice ou en problème, c'est bien celle-là, c'est (..) déterminer l'avancement maximal (..) pourquoi la pile cesse de fonctionner ?

Le dernier enseignant relève que la question de l'arrêt d'une transformation est de moins en moins souvent posée dans les sujets de baccalauréat.

Deux raisons sont donc proposées par les enseignants : la question serait peu fréquente, et l'explication faisant appel au microscopique serait difficile.

III-2.5.2.3) Modification du quotient MQr

À quoi les enseignants attribuent-ils l'erreur commise sur le quotient de réaction ?

Nous avons dit que nous attribuons cette erreur à la recherche d'une stricte correspondance entre la situation expérimentale (le registre empirique) et le modèle, « absent dans le bécher, absent dans le quotient ». Selon nous, elle traduit une difficulté à comprendre la distance entre les deux registres. Nous attendions que les enseignants évoquent la différence qu'il peut y avoir entre la situation expérimentale et la façon de l'interpréter.

Quatre enseignants effectuent un constat plus qu'ils ne fournissent une explication comme le suggère un de ces enseignants lui-même : *« il a tout de suite voulu remplacer je sais pas pourquoi, parce que la quantité de matière enfin elle est nulle il s'est dit je vais remplacer par 1, mais je sais pas »*. Une quantité de matière nulle a provoqué la modification de l'écriture du quotient.

Les autres enseignants font des déclarations diverses : l'un imagine une impossibilité pour l'élève de trouver zéro, un autre y voit une manifestation de la confusion entre métal et cation métallique qu'il a souvent l'occasion de voir à l'œuvre chez ses élèves. Enfin les deux derniers enseignants voient une généralisation mal fondée du cas des solides : *« c'est qu'on leur a dit ça n'intervient pas c'est 1, et qu'ils n'ont pas vu la différence entre ça n'intervient pas parce que c'est sous une forme solide et ça »*, *« quand c'est un solide qui n'est pas en solution dont l'espèce correspondante est en concentration zéro on remplace par 1 et donc là à mon avis en généralisant l'élève a remplacé par 1 »*.

Aucun enseignant ne dit avoir rencontré cette erreur-là chez ses élèves.

III-2.5.2.4) Préviation d'un sens d'évolution irréalisable

Quelle explication les enseignants donnent-ils lorsque l'élève prévoit un sens d'évolution irréalisable (E6) ?

Cette erreur est présente dans deux réponses d'élève, R1 et R2. Dans la réponse R1 l'erreur résulte d'une « modification » de l'expression du quotient de réaction, ce qui conduit l'élève à prévoir un sens d'évolution impossible à réaliser du fait de l'absence des ions Fe^{3+} . Dans la réponse R2 le calcul du quotient est exact, l'évolution est impossible parce que le solide est absent, ce que l'expression du quotient de

réaction ne prend pas en compte. Nous attendions que les enseignants soulignent la distinction entre la prévision issue de la valeur du quotient et sa réalisation tributaire de la présence d'une espèce chimique.

Cas de la réponse R1

Treize enseignants reconnaissent que la prévision du sens d'évolution est fausse. Sept enseignants se fondent sur l'absence de Fe^{3+} pour dire que la réponse est fausse, cinq autres prennent appui sur l'erreur dans le calcul du quotient pour décider que tout est faux et non sur l'absence d'une espèce rendant impossible la transformation. Le dernier enseignant se fonde sur la valeur de la constante d'équilibre.

Parmi les sept enseignants qui critiquent la réponse de l'élève en se basant sur l'absence de Fe^{3+} , cinq enseignants reconnaissent la difficulté de l'élève à faire la différence entre le calcul et la situation réelle, à faire la part du réel et du modèle finalement, même s'ils ne l'expriment pas exactement en ces termes.

P15 : C'est pas toujours évident pour les élèves en devoir, (..) de faire le lien entre le calcul, c'est le côté rédaction, on répond à un exercice, et puis le fait que ça correspond vraiment à quelque chose qu'on pourrait faire.

P10 : L'élève il essaie pas forcément de résoudre un problème concret ou quelque chose de réel il essaie de répondre à un exercice.

P1 : C'est des élèves qui restent dans un domaine très théorique et qui oublient qu'une transformation chimique c'est quand même des espèces qui interviennent les unes sur les autres(..) un élève qui a déconnecté de tout sens et de toute réalité.

Cas de la réponse R2

Onze enseignants ont reconnu l'erreur rapidement, les quatre autres conviennent qu'il y a problème après une relance.

Cinq enseignants évoquent deux éléments d'explication que l'on peut rattacher à la distinction entre modèle et situation empirique : la centration sur le critère et l'absence de regard sur les espèces en présence, l'oubli de la situation initiale. Ils expriment l'idée que les élèves se trompent parce qu'ils font confiance en quelque sorte au critère d'évolution et ne vérifient pas quelles sont les espèces en présence. Les élèves sont « conditionnés par le critère d'évolution spontané », « accroché[s] entre guillemets à l'équation et (..) au Q_r », « plongent parce qu'ils sont sur la règle », ont « appliqué le cours par rapport au calcul, au quotient de réaction », ils ne regardent pas « les quantités de matière, ça c'est sûr », ils « oublie[nt] cet aspect la transformation chimique », ils n'ont pas « le côté pratique disons, de voir qu'il

manque ici un des réactifs ». L'un de ces enseignants conclut en déclarant « *c'est intéressant justement pour arriver à retravailler sur la transformation et le modèle* ».

Cette difficulté liée à la distance entre situation empirique et modèle transparaît également dans les propos de quatre enseignants qui situent l'origine de l'erreur dans l'expression du quotient de réaction dans laquelle la quantité d'argent n'intervient pas : « *qu'il y ait de l'argent ou pas le quotient de réaction est le même* », « *le fait que cet argent n'intervienne pas dans le calcul de la , du quotient de réaction* », « *à chaque fois on va partir de 1, donc c'est bien dans l'expression de Q_{ri} au départ qu'il y a un problème* », « *déjà pour l'argent c'est une recette on met 1* ».

III-3) Apports spécifiques de la confrontation aux réponses d'élèves

Nous cherchons à déterminer si la présentation de réponses authentiques d'élèves a permis que les enseignants prennent conscience de certaines difficultés ou erreurs d'élèves qu'ils n'avaient pas encore rencontrées. Nous recherchons également si les enseignants éprouvent certaines difficultés eux-mêmes et comment ils peuvent les surmonter.

III-3.1) Reconnaissance de certaines difficultés ou « erreurs » d'élèves

Le tableau 69 regroupant les difficultés et les erreurs citées (cf § III-2.5.1) montre que, alors que les enseignants ne citent pas (ou très peu) certaines difficultés, ils peuvent être nombreux à percevoir une erreur dans une réponse d'élève. Il s'agit notamment de la modification du quotient de réaction MQ_r (E3), d'un sens d'évolution impossible (E6), de la non simultanéité des réactions inverses (E8). La modification du quotient de réaction leur était inconnue, certains enseignants disant ne l'avoir jamais rencontrée chez leurs élèves, les autres ne s'expriment pas à ce sujet.

Cependant, il ne suffit pas de présenter une réponse d'élève pour qu'un grand nombre d'enseignants reconnaisse les erreurs qu'elle contient. L'exemple de la distinction entre transformation et réaction est instructif. Alors qu'un bon nombre d'enseignants cite à la suite d'une question ciblée les difficultés que les élèves éprouvent à ce propos, ils sont beaucoup moins nombreux à repérer les erreurs liées à cette absence de distinction entre transformation et réaction.

A travers deux exemples ciblés, nous détaillons maintenant quelques réactions d'enseignants face à des difficultés d'élèves.

Sens d'évolution impossible

La réponse R2 propose un sens d'évolution impossible, la situation décrite correspondant à un cas limite d'application du critère d'évolution. La présentation de cette réponse amène un commentaire chez dix enseignants. Cinq d'entre eux déclarent n'avoir jamais pensé à ce type de cas, c'est une nouveauté pour eux « *J'avais jamais remarqué* », « *on l'a certainement jamais abordée cette situation là* ». Parmi les cinq autres, deux déclarent avoir traité ce cas ou un cas similaire avec leurs élèves, deux autres envisagent de le faire, ce cas pourrait être un complément à traiter en cours « *un cas où il faut faire plus attention par rapport à ce qu'on a habituellement* », le dernier fait part de son intérêt « *c'est vrai que c'est intéressant* ».

Réaction et vitesse de réaction au plan microscopique

Comme nous l'avons vu (cf § III-1.3.2.3), douze enseignants ont donné leur approbation à la réponse R6 qui situe les notions de réaction et de vitesse de réaction à l'échelle microscopique. Mais après quelques échanges, la plupart d'entre eux reconnaissent que les propos de l'élève sont discutables.

Cinq enseignants déclarent cependant ne pas être choqués par la formulation utilisée par l'élève. Les raisons qu'ils en donnent sont diverses : l'un convient qu'il n'a pas été surpris par la formulation de l'élève peut-être parce qu'on la rencontre dans les livres²⁶, « *ça me choque pas tellement donc c'est peut-être dit comme ça dans certains livres* », il ajoute un peu plus tard dans l'entretien qu'il n'est plus question de réactions élémentaires dans le programme, donc que les élèves « *n'ont pas d'autre terme pour désigner à la fois ce qui est macroscopique et ce qui se passe chez le microscopique* » ; un autre déclare qu'il explique « *plus ou moins comme cela* », que l'explication n'est peut-être pas judicieuse mais elle ne gêne pas la compréhension de l'élève « *quand on veut être pointilleux, oui peut-être parler de vitesse quand il s'agit de chocs c'est peut-être pas judicieux* » ; deux autres enseignants disent qu'ils n'auraient pas repris un de leurs élèves faisant cette erreur, parce qu'ils n'auraient pas eu la présence d'esprit de le faire ; le dernier reconnaît qu'il n'a pas vu l'erreur parce que « *on parle d'énormément de choses et on finit par habitude par dire des choses d'un point de vue utilitaire en pensant aux exercices (..) que les élèves vont résoudre et on oublie un petit peu ce genre de détail qui est très important bien sûr* »

²⁶ En effet, voir par exemple le livre de chimie terminale S édition Bordas (2002) à la page 100

Quatre enseignants considèrent que l'élève a un problème de vocabulaire ou de formulation, un manque de rigueur dans le langage. Deux d'entre eux ajoutent que l'élève a compris le caractère dynamique même s'il a du mal à l'exprimer.

III-3.2) Difficultés conceptuelles d'enseignants

La présentation de réponses d'élèves montre aussi que les enseignants peuvent partager certaines des difficultés éprouvées par les élèves. Nous essayons de déterminer ce qui permet aux enseignants de dépasser ces difficultés.

Sens d'évolution prévu irréalisable

A propos de la réponse d'élève R2 qui prévoit un sens d'évolution impossible du fait de l'absence d'argent, nous avons dit que quatre enseignants sur quinze ne voient cette impossibilité qu'après une relance (cf § III-2.5.3.4). Lors du commentaire de la réponse précédente R1 (sens d'évolution irréaliste également du fait de l'absence d'une espèce) ils n'avaient pas relevé l'incohérence et s'étaient arrêtés à l'erreur sur le calcul du quotient.

Deux d'entre eux reconnaissent qu'ils se sont trompés et analysent ensuite leur erreur de façon pertinente en explicitant la différence entre l'application du critère et la prise en compte des espèces en présence.

Extrait du dialogue avec l'un de ces enseignants

- **Est-ce qu'on a de l'argent ?**
- *Non, il a pas vu que il y avait zéro. Même moi je l'ai pas vu. Donc c'est pas réaliste effectivement. Donc il y a pas oxydation de l'argent. Donc cette réaction est pas possible.*
- **Oui**
- *Mais ça c'est sûr qu'ils vont raisonner exactement comme je vous ai dit. Ils vont dire qu'il y a évolution dans le sens indirect et vont pas faire attention que l'argent il y en a pas, comme moi d'ailleurs.*
- **Et donc**
- *Trop conditionnés quoi*
- **Ah conditionnés par quoi, c'est intéressant ce que vous dites**
- *Conditionnés par le critère d'évolution spontané, Q_r est inférieur à K donc. Et pas regarder les quantités de matière, ça c'est sûr. là c'est sûr qu'ils se plantent. pas faire attention qu'il y a un réactif limitant, ça c'est sûr. Dans ce genre d'exercice ça on l'a pas beaucoup fait, ça c'est sûr.*

Cet enseignant s'est trompé, comme un élève dit-il ; il analyse ensuite son erreur : il y voit un conditionnement consistant à ne tenir compte que du critère et à ne pas regarder les quantités de matière.

Le second enseignant reconnaît également s'être trompé et analyse son erreur : il considère qu'il est resté sur l'équation chimique et qu'il a oublié la transformation.

Extrait du dialogue avec le second enseignant

Donc là effectivement là oui c'est pas réaliste et, mais ça l'élève va pas le voir, déjà moi je l'ai pas vu(..) je suis resté accroché entre guillemets à l'équation et à mon raisonnement sur mon sur mon état initial sur mon Qr je suis resté accroché à ça point. (..) Oui il faut sortir un peu de l'exercice et puis après se demander est-ce que c'est réaliste ou pas ? Et je l'ai pas fait les élèves le font pas non plus. C'est vrai que c'est intéressant (rire) comme quoi on est dans la routine en fait et une fois qu'on est dans la routine, dans le systématique on bondit sur n'importe quelle équation chimique justement et on oublie cet aspect la transformation chimique. C'est ce que je vous disais déjà tout à l'heure on y revient en fait, c'est des situations qui sont concrètes est-ce que c'est réel est-ce que ça l'est pas ? Voilà.

Les deux autres enseignants se rendent également compte de l'erreur de l'élève mais sans dire qu'ils ont un instant partagé le point de vue de l'élève, alors que les propos qu'ils tiennent tendraient à le montrer.

Extrait du dialogue avec l'un de ces enseignants.

- *Qri supérieur à K, la transformation se fait donc dans le sens. l'argent va donc disparaître. Il va pas disparaître l'argent enfin y a une partie de l'argent qui va disparaître, la concentration la quantité d'ion Ag^+ et Fe^{2+} va donc augmenter. Évolution dans sens inverse, oxydation du fil d'argent, parce que t'aurais voulu qu'ils te donnent ?*
- ***Ben est-ce que tu penses que ce qu'il écrit c'est réalisable ?***
- *Ce que vous prévoyez dans chaque cas ; expliquez pourquoi. moi mes élèves je leur demande ça ils me disent ce que vous prévoyez dans chaque cas, ils vont faire ça, ils vont comparer à la constante de réaction.*
- ***Oui***
- *Et ils vont te dire que bon, ils vont peut-être pas te dire que tout l'argent va disparaître, ils vont peut-être pas te dire que l'argent va complètement disparaître quoi.*
- ***Oui mais est-ce que c'est possible ?***
- *Pardon ?*
- ***Est-ce que c'est possible que l'argent disparaisse ?***
- *ben théoriquement non bon, mais bon (inaudible) non c'est pas possible que l'argent disparaisse. Mais en fait comme réponse d'élève ça me, enfin moi ça me choque pas moi.*
- ***hmhm***
- *Ils écrivent ça, non c'est pas possible mais ça me choque pas qu'ils écrivent ça tu vois c'est un truc que je lirais éventuellement quoi.*
- ***Et le fait qu'ils arrivent pas à se rendre compte que c'est pas possible tu expliques ça comment ?***

- *Comment ? ils ont beaucoup de mal à voir en fait que à comprendre en fait que la réaction, oui ils ont du mal à comprendre que la réaction puisse s'arrêter bien qu'il reste des réactifs, c'est un concept qu'ils ont du mal à comprendre en fait.*

Ainsi, interrogés sur le caractère réaliste ou possible de la proposition de l'élève ou interrogés sur la présence de l'argent, quatre enseignants modifient leur appréciation de la réponse fournie et prennent conscience de l'incohérence.

Mise en défaut du critère d'évolution

Nous avons vu que huit enseignants à l'occasion de l'examen de la réponse R2, remarquent que le critère d'évolution est mis en défaut dans ce cas précis (cf § III-1.2.5).

Un de ces enseignants exprime sa surprise lorsqu'il apprend que l'erreur de l'élève ne provient pas du calcul du quotient de réaction, il convient alors que le critère d'évolution est mis en défaut. Cependant il manifeste sa perplexité « *pourquoi ça marche pas ? j'en sais rien* ».

- *Alors moi ce qui me choque moi c'est oxydation du fil d'argent alors qu'il y a pas d'argent au départ donc je leur demande toujours d'être critique vis à vis de, enfin de se relire quand on écrit quelque chose, donc là manifestement dire qu'il y a une oxydation du fil d'argent quand il y a pas d'argent au départ, donc forcément son calcul doit être faux (rire)*
- **non il est exact**
- *il est bon ? (surprise)*
- **oui**
- *ah bon ! donc le critère d'évolution spontané dit que normalement ça va dans l'autre sens.*
- **oui**
- *ah ! donc voilà un cas de figure où ça marche pas. Ah bien nous on les fait pas (rire) comme ça on est tranquille (silence) bien pourquoi ça marche pas ? (silence) j'en sais rien.*

Plusieurs relances sont nécessaires pour qu'il parvienne à accepter cette idée nouvelle pour lui.

- *oui, oui, il peut pas y avoir, alors pourquoi la méthode fonctionne pas ? C'est pas parce que les deux valeurs sont proches.*
 - **Non. non vous imaginez très bien qu'on peut faire un mélange où on aurait Qri égal 100 ou même 1000, pareil.**
 - *J'en sais rien*
- (..)
- *(..)Mais moi je vois pas où elle est l'erreur non plus !*

- ***Mais c'est que c'est un solide. Donc y a pas d'erreur. C'est un solide. Le quotient de réaction ne, l'expression du quotient de réaction ne dépend pas***
- *Oui du solide*
- ***Tout le problème est là.***
- *Ah oui !*
- ***Qu'on en mette, qu'on n'en mette pas, de toute façon***
- *Ça change rien.*
- ***Hé oui, hé oui, tout est là***
- *Ah donc oui. forcément. C'est vrai que quoi qu'on fasse comme calcul à chaque fois on va partir de 1. Donc c'est bien dans l'expression de Q_{ri} au départ qu'il y a un problème.*
- ***Oui, on peut dire ça***
- *J'avais jamais remarqué. Donc on peut pas résoudre, on peut pas expliquer.*

Parler de l'expression du quotient de réaction lui permet de trouver l'origine du « problème », « qu'on ne peut pas expliquer ». L'échange est assez long. La difficulté qu'il éprouve provient vraisemblablement du fait qu'il n' imagine pas que l'application du critère d'évolution puisse comporter des limites et que de ce fait il faille en revenir systématiquement à la composition du système (étape 4 du fonctionnement du modèle thermodynamique).

Distinction transformation réaction

Nous présentons deux épisodes où un enseignant éprouve une difficulté à utiliser le terme transformation à bon escient.

À l'occasion de l'examen de la réponse R4, où l'élève emploie le terme transformation au lieu de réaction, un enseignant exprime un doute sur la façon dont la réponse est formulée et déclare qu'il va essayer de la corriger. Il reprend le terme transformation comme l'élève. L'extrait de dialogue suivant montre que le rappel de la définition du terme transformation (qu'il a donnée plus tôt) lui fait convenir que l'emploi de ce terme n'est « pas évident ».

- ***Vous diriez transformation ?***
- *Je dirais transformation.*
- ***Parce que tout à l'heure vous m'avez dit transformation c'est passage d'un état du système à un autre.***
- *Oui*
- ***Or là c'est le même état.***
- *Oui c'est le même état voyez j'aurais dit transformation aussi, (rire) comme quoi même moi y a, même moi j'amalgame le vocabulaire, ça c'est sûr. C'est pas évident.*

Dire que le système est dans le même état, permet à l'enseignant de prendre conscience que l'emploi qu'il fait du terme transformation va à l'encontre de la définition qu'il en a donné.

Lors de la présentation de la réponse R3, où l'élève contredit l'énoncé en déclarant que la transformation ne cesse pas, un enseignant approuve en déclarant qu'il y a « *transformation d'espèces chimiques* ». À la question sur la définition d'une transformation chimique donnée en cours, il ne répond pas directement et lit le document qu'il donne à ses élèves en début de terminale.

- *La transformation ne cesse pas. Il n'a pas tout à fait tort y a transformation d'espèce chimique l'une en l'autre.*
- ***Est-ce que c'est comme ça qu'on a défini la transformation chimique ? Dans le cours ?***
- *(silence) Comment on a défini la transformation chimique ?*
- ***En seconde ?***
- *J'ai pas de seconde*
- ***Ah, d'accord***
- *J'ai pas de seconde. Par contre je leur ai donné un résumé, je leur ai dit c'est le viatique. je leur ai dit c'est le viatique. J'ai bien fait de le prendre comme ça je vais voir ce que je leur ai dit (il cherche dans ses documents) chimie, réserve. Quelques rappels utiles, ça doit être dedans. Ah alors transformation chimique : observation macroscopique d'un système chimique évoluant d'un état initial à un état final, voilà ce que je leur ai donné comme définition (...)*
- ***Tu disais là on joue sur les mots.***
- *Oui parce que effectivement si la transformation c'est une observation macroscopique et que moi je te dis que c'est au niveau microscopique²⁷ que ça se passe, la transformation chimique ne cesse pas c'est faux.*

Dans ce cas, mentionner qu'il est question d'une observation macroscopique permet à l'enseignant de convenir que la formulation employée par l'élève est incorrecte. La transformation chimique a lieu à notre échelle alors que l'enseignant référait à une modification continue des entités chimiques à l'échelle microscopique.

À travers ces deux exemples, nous venons de voir que l'utilisation du terme transformation n'est pas bien maîtrisée par tous les enseignants. L'introduction récente de ce terme vise à préciser la signification du terme de réaction chimique qui mêlait ce qui relève du modèle (réaction chimique) et ce qui relève du registre empirique (transformation chimique). Par ailleurs ce terme « transformation » n'est pas spécifique du langage chimique. Comme le fait remarquer un enseignant,

²⁷ L'enseignant veut dire microscopique.

l'utiliser implique pour les enseignants expérimentés d'aller à l'encontre de leurs habitudes (cf § III-1.1.3).

Un autre enseignant revient spontanément à la fin de l'entretien sur la difficulté qu'il a eu à commenter les réponses d'élèves qui parlaient de réaction et de transformation.

- *Moi ce que je retiens de tout ça, c'est la difficulté pour moi dans les réponses d'élèves de faire la distinction entre transformation et réaction. Très honnêtement s'il me fallait noter des réponses d'élèves et puis dire non là c'est faux l'élève aurait dû répondre aurait dû écrire réaction et là transformation, c'est ce qui m'a le plus gêné dans les réponses que j'ai eu à donner dernièrement c'était ça.*
- **Parce que c'est pas clair cette notion de transformation réaction ?**
- *J'y ai peut-être pas accordé tout le temps nécessaire là, et ça rejoint ce que je disais tout à l'heure moi-même dans mon enseignement je fais pas la différence quand, j'ai pas ce soin de faire à l'oral la distinction entre transformation et réaction. Je crois que je vais me poser le problème de manière plus aiguë maintenant parce que je me suis senti un petit peu gêné là souvent.*

Cette déclaration montre une prise de conscience de l'importance à faire la distinction entre les deux notions. Il s'est « *senti un petit peu gêné* » et manifeste l'intention d'accorder plus d'attention à cet aspect dorénavant.

Non simultanéité des réactions inverses

À l'occasion de l'examen de la réponse R5 où l'élève manifeste une conception pendulaire de l'état d'équilibre, cinq enseignants ne parlent pas de l'absence de simultanéité des deux réactions invoquées par l'élève.

L'un d'entre eux ne répète pas les propos de l'élève et ne fait aucune remarque. Trois autres enseignants répètent les propos sans les critiquer. L'un de ces trois enseignants lors de l'examen de la réponse R6 (ultérieurement dans l'entretien) déclare « *ce que je dis (..) c'est que la réaction va évoluer dans un sens avec une certaine vitesse puis dans l'autre sens avec la même vitesse* » exprimant ainsi une conception pendulaire de l'état d'équilibre.

Le dernier enseignant fait part de sa perplexité « *l'élève aurait-il raison ?* » après avoir admis « *je me pose jamais la question en fait* ».

Ces exemples montrent que ces enseignants hésitent ou ne corrigent pas l'erreur de l'élève, parce qu'il s'agit de questions qu'ils ne traitent pas comme l'exprime l'un d'eux ou parce qu'ils ont eux-mêmes une difficulté.

IV- Conclusion

Les deux premières questions de recherche concernent la perception par les enseignants des enjeux du programme et des difficultés des élèves. La troisième question cherche à préciser l'impact qu'une présentation de réponses authentiques d'élèves peut avoir sur les enseignants.

Les enjeux du programme

En analysant le programme, nous avons relevé trois thèmes principaux que nous avons qualifié d'enjeux : « transformation et réaction », « évolution et critère », « équilibre et modèles ».

Plusieurs éléments concourent à le démontrer, la distinction entre transformation et réaction n'est pas ressentie comme un enjeu par la plupart des enseignants interrogés.

- Les erreurs d'élèves liés à cette absence de distinction sont parmi celles qu'ils détectent le moins (cf § III-2.5.1).
- Ils sont plusieurs à dire avec une grande franchise qu'ils ne comprennent pas très bien eux mêmes la distinction ; un grand nombre d'entre eux reconnaît ne pas faire oralement cette distinction. Certains d'entre eux déclarent ne pas insister dans leur enseignement sur la différence entre les deux concepts, tandis que d'autres précisent qu'ils préfèrent mettre l'accent sur la réaction au détriment de la transformation.
- Enfin l'arrêt d'une transformation non totale expliqué par deux réactions inverses qui continuent à se produire, n'est cité que par un enseignant comme étant un cas où la confusion entre les deux notions est gênante.

Il en va autrement du second enjeu. L'avancement et dans une moindre mesure le quotient de réaction, deux grandeurs qui caractérisent l'évolution d'un système, sont citées comme étant un changement. L'introduction de l'évolution des systèmes est donc reconnue comme telle. Près de la moitié des enseignants interrogés donne un avis positif sur l'utilisation du critère d'évolution qui « *unifie un petit peu tout ce qu'on faisait avant* ». Cette utilisation est très répandue pour les situations habituelles préconisées par le programme. Ses limites sont moins bien connues.

En ce qui concerne le thème « équilibre et modèles », les résultats sont plus contrastés.

- Les enseignants sont conscients qu'il est difficile pour les élèves d'expliquer pourquoi une transformation chimique non totale s'arrête.

- Certains enseignants déclarent que l'explication microscopique est compliquée ; ils sont d'ailleurs plus nombreux à utiliser au cours de l'entretien une explication en termes d'égalité des vitesses des réactions inverses qu'une explication en termes de chocs efficaces.
- Un grand nombre d'enseignants (12) estime indispensable qu'un élève dise que le quotient de réaction dans l'état final est égal à la constante d'équilibre, ils s'étonnent que ce calcul ne figure pas dans les réponses d'élèves qui leur sont présentées. Ils sont assez nombreux (9) à estimer qu'il n'est pas nécessaire de recourir à une explication cinétique.

Ces éléments conduisent à dire que la définition de l'équilibre chimique comme état final après l'évolution du système, état dans lequel le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, constitue effectivement un enjeu pour les enseignants. Par contre savoir parler du caractère dynamique de cet état à l'aide des modèles cinétiques ne constitue pas une nécessité pour la plupart des enseignants interrogés. Nous avons vu également qu'ils se satisfont en majorité d'explications comportant des confusions entre microscopique et macroscopique. On peut voir là une conséquence de l'absence de compétences exigibles à propos des chocs efficaces et de l'égalité des vitesses des réactions inverses. Les enseignants privilégient le modèle thermodynamique aux modèles cinétiques pour expliquer l'état d'équilibre. Comme le fait remarquer l'un d'eux, « *on calque beaucoup notre enseignement sur ce qui est demandé le jour du bac* », il ajoute que demander des explications sur l'arrêt d'une transformation non totale ou sur le caractère dynamique de l'état d'équilibre conduirait « *à des problèmes insolubles* » à « *chaque lecture de copie* », chaque correcteur ayant une façon différente d'apprécier.

Les difficultés des élèves

Certaines des difficultés éprouvées par les élèves (ou des erreurs associées) sont citées spontanément par un petit nombre (5 au plus) des enseignants interrogés : comprendre la distinction entre transformation totale et non totale, concevoir une transformation dans le sens inverse, exprimer le quotient de réaction, comprendre la signification du changement de symbole (dans l'équation chimique), concevoir la présence de produits dans l'état initial, comprendre la distinction transformation réaction. Cette dernière difficulté est mentionnée spontanément par un seul enseignant. Trois difficultés sont citées après questionnement par un nombre relativement important d'enseignants : expliquer

pourquoi une transformation chimique s'arrête, comprendre la distinction transformation réaction, concevoir la présence de produits dans l'état initial. Certaines difficultés ou erreurs des élèves ont été analysées par les enseignants. Ils expliquent l'absence de distinction entre la transformation et la réaction par une attention quasi exclusive portée à la réaction au détriment de la transformation. L'erreur que constitue la prévision d'une évolution en dépit de l'absence d'une espèce, commise dans deux situations différentes par des élèves, est analysée en termes de difficulté à faire le lien entre le résultat du calcul et la situation réelle ou entre le critère d'évolution et la réalité empirique. Cette analyse rejoint la notre.

L'impact de la présentation de réponses d'élèves

La présentation de réponses authentiques d'élèves a permis aux enseignants de repérer des erreurs (par exemple sens d'évolution irréalisable, réactions inverses successives) alors qu'ils n'avaient pas ou peu cité la difficulté correspondante et de découvrir une erreur qu'ils n'avaient jamais rencontrée (la modification du quotient de réaction). Le fait qu'une difficulté ne soit pas citée par les enseignants n'est pas incompatible avec le fait qu'ils soient nombreux à repérer une erreur associée dans les réponses d'élèves (D3-E3, D4-E6, D6-E8). La présentation de réponses a permis une prise de conscience immédiate d'erreur par les enseignants. Mais le fait qu'une difficulté ne soit pas citée peut aussi aller de pair avec une absence de reconnaissance de l'erreur associée. Cela montre alors un défaut de maîtrise du thème en question (D9-E14).

Cette méthode d'investigation est donc intéressante pour faire repérer des erreurs et engager un travail de réflexion, sur la difficulté qui peut être à l'origine de l'erreur. Nous avons vu aussi qu'elle permet une expression très libre des enseignants devant un cas qu'ils découvrent pour beaucoup d'entre eux, la mise en défaut du critère d'évolution.

Cette méthode d'investigation permet d'apporter des informations sur les difficultés qu'éprouvent certains enseignants à propos d'une notion particulière, par exemple ils citent la difficulté des élèves à distinguer transformation et réaction mais ne parviennent pas à repérer les erreurs qui en sont la manifestation dans les réponses d'élèves. Nous avons vu également que quelques enseignants rencontrent les mêmes difficultés que les élèves (prévoir un sens d'évolution irréalisable), mais ils parviennent généralement à les surmonter à la suite de la mention d'un argument

pertinent (absence d'une espèce). Ces situations pourraient servir de base de discussion lors d'une session de formation pour les enseignants.

Résultat annexe

Nous aimerions dans cette conclusion faire part d'un résultat qui nous a particulièrement surpris. Les enseignants ont été assez nombreux (9) à parler de la difficulté qu'ont certains élèves à concevoir la présence de produits dans l'état initial (D10). Cette difficulté se traduit par une tendance à écrire que les concentrations des produits sont nulles dans l'état initial (E15), ont précisé quelques enseignants (3). Or nous n'avons pas relevé cette erreur dans les réponses à nos questionnaires. Est-il possible de déterminer quels arguments les enseignants ont eu l'occasion de mettre en œuvre pour éviter à leurs élèves de commettre cette erreur ?

Comme l'a fait remarquer un enseignant, il s'agit d'une erreur commise en début d'apprentissage. Les enseignants l'ont détectée et ont su trouver les arguments pertinents. Un enseignant dit « *on a bien vu qu'il suffit de mettre les deux solutions au départ donc y avait pas de problème* », un autre expose son argument sur le mode humoristique « *Moi ça m'amuse quand ils me disent madame vous avez pas le droit de mélanger. Ah bon si je prends le flacon ça me saute à la figure ?* ». Tous deux ont eu recours au même argument réaliste consistant à revenir à la réalisation pratique. Cela explique alors que les élèves aient surmonté cette difficulté et ne commettent plus l'erreur.

Conclusion générale et perspectives

Conclusions

Dans ce travail nous avons étudié les effets de la mise en place d'une partie du nouveau programme de terminale S en chimie, consacré à l'évolution des systèmes chimiques dans le but de fournir des éléments pertinents à la conception de séquences d'enseignement ou de séances de formation d'enseignants. La conception de séquences d'enseignement requiert une analyse du contenu à enseigner et des difficultés des élèves. Celle de séances de formation nécessite de cerner les connaissances qu'ont les enseignants du contenu à enseigner, des enjeux du programme et des difficultés des élèves qui sont des composantes du savoir professionnel que les enseignants ont pu développer à travers l'enseignement de ce programme.

Analyse du savoir

L'analyse du savoir à enseigner a été effectuée selon deux aspects, épistémologique et didactique. L'analyse épistémologique en termes de registre empirique, registre des modèles et registre théorique nous a conduit à identifier trois modèles et à décrire le fonctionnement du modèle thermodynamique de l'évolution des systèmes en cinq étapes, ce qui a servi de grille d'interprétation de certaines difficultés des élèves. L'analyse didactique a déterminé dans quelle mesure les intentions affichées par les auteurs de programme se traduisent dans le programme en termes de contenus et de compétences exigibles. Nous avons relevé la rigueur apportée par ce programme à la détermination du caractère total ou non d'une transformation chimique avec le calcul du taux d'avancement final, à la détermination du sens d'évolution d'un système avec le critère d'évolution, thèmes qui font l'objet de compétences exigibles claires. Nous avons noté l'intention de fournir une interprétation dynamique de l'état d'équilibre qui aille au-delà de la perception des phénomènes, sans que cela se traduise par des compétences exigibles précises. Le choix de distinguer les faits du modèle est affirmé dans le programme de la classe de

seconde et s'est traduit par des recommandations particulières alors qu'il n'est plus mentionné dans le programme de terminale.

Raisonnements et difficultés des élèves

Nous avons élaboré des questionnaires à destination des élèves afin de déterminer comment ils prévoient ou expliquent l'évolution d'un système chimique dans des situations variées, quels sont les raisonnements alternatifs qu'ils utilisent, comment ils se sont appropriés les trois modèles que nous avons identifiés et s'ils éprouvent des difficultés à distinguer le registre empirique du registre des modèles.

L'analyse des réponses d'élèves montre que dans les cas où la prévision d'évolution s'effectue uniquement à partir de l'équation chimique (mise en œuvre de l'étape 1 du modèle thermodynamique), moins de la moitié des élèves interrogés s'appuie sur l'équation chimique tandis qu'un certain nombre utilise à tort le critère d'évolution. Dans des cas où le recours au critère d'évolution est indispensable et où la constante d'équilibre n'est pas fournie dans l'énoncé, plus des trois quarts des élèves interrogés ne s'appuient pas sur le critère d'évolution pour répondre. Si la constante d'équilibre est fournie par l'énoncé, la proportion d'élèves mettant en œuvre le critère d'évolution varie en fonction de la question et est parfois inférieure à la moitié, de plus cette utilisation du critère est souvent entachée d'erreurs. Les raisonnements alternatifs à l'utilisation du critère d'évolution sont essentiellement de deux types : l'un se fonde sur l'équation de réaction uniquement (voir chapitre 3 § IV-2.1), l'autre s'intéresse aux quantités de matière des espèces en présence (voir chapitre 3 § IV-2.2).

Certaines erreurs commises par les élèves peuvent être dues à la difficulté qu'ils éprouvent à passer du registre empirique au registre des modèles ou inversement, ou bien à faire une distinction claire entre ces deux registres. Une illustration typique est l'utilisation des termes transformation et réaction. Lorsque les élèves les utilisent de façon incorrecte, il est difficile de déterminer si les propos portent sur les faits expérimentaux ou l'interprétation de ces faits. L'erreur que nous avons appelée modification du quotient de réaction, qui consiste à ne pas faire figurer dans l'expression du quotient la concentration du soluté absent du système, illustre la difficulté des élèves qui la commettent à passer d'un registre à l'autre comme s'ils recherchaient une stricte correspondance entre le registre du modèle et le registre empirique, le modèle devant reproduire toutes les caractéristiques du registre

empirique. L'erreur consistant à prévoir un sens d'évolution impossible car une espèce nécessaire est manquante, d'une part montre que les élèves qui la font ne prennent pas en considération la composition du registre empirique, d'autre part qu'ils n'imaginent pas qu'une prévision issue du modèle puisse être mise en défaut. Ceci révèle qu'ils n'ont pas conscience que le modèle diffère de la situation qu'il représente.

L'analyse des explications données à l'arrêt de l'évolution d'un système, situation qui nous semblait propice à l'utilisation du modèle thermodynamique et d'un modèle cinétique, montre une faible utilisation du critère d'évolution et du modèle cinétique macroscopique, et une absence d'allusion au modèle cinétique microscopique.

Point de vue des enseignants

Grâce à notre analyse de contenu nous avons identifié trois enjeux relatifs à trois thèmes que nous avons précisés à la suite de nos analyses de réponses d'élèves. Nous les avons nommés transformation et réaction, évolution et critère, équilibre et modèles. Nous avons ensuite mené des entretiens avec des enseignants pour déterminer quelle connaissance du contenu à enseigner, quelle perception des enjeux du programme et des difficultés des élèves ils possèdent, et quel impact la présentation de réponses authentiques d'élèves peut avoir sur eux.

L'introduction de l'évolution des systèmes chimiques et celle du critère d'évolution sont bien ressenties comme un enjeu de ce programme, l'utilisation du critère d'évolution, répandue pour un grand nombre de situations donne lieu à des appréciations positives. Une situation où une seule espèce soluté « produit » est absente est peu traitée par les enseignants ce qui contribue peut-être à l'apparition relativement fréquente de l'erreur « modification du quotient » que font les élèves dans ce cas précis. Une situation où le critère d'évolution est mis en défaut n'est pas nécessairement connue de tous les enseignants. Nous attendions ce résultat étant donné l'introduction récente du critère d'évolution dans les programmes de lycée.

Pour la plupart des enseignants interrogés la distinction entre transformation et réaction qui est directement liée à la distinction entre registre empirique et registre des modèles, à la distinction entre les phénomènes et les modèles, n'est pas un enjeu. Les enseignants reconnaissent que cette distinction n'est pas bien comprise par les élèves, ni par eux-mêmes pour certains ; l'essentiel ne réside pas dans cette distinction mais plutôt dans la réaction chimique qui permet de faire des exercices et

est privilégiée au détriment de la transformation, laquelle est parfois oubliée. Nous en déduisons que des exercices ou des situations où l'on insisterait sur la différence entre les deux concepts ne sont pas couramment traités par la majorité des enseignants interrogés.

Savoir expliquer pourquoi une transformation non totale s'arrête à l'aide d'un modèle cinétique ne constitue pas une nécessité pour la plupart des enseignants interrogés alors qu'ils estiment indispensable que les élèves établissent que le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre en fin d'évolution. Pour parler du caractère dynamique de l'état d'équilibre la plupart des enseignants interrogés se satisfont d'explications cinétiques peu rigoureuses mêlant le macroscopique et le microscopique. Ils privilégient pour la plupart le modèle thermodynamique aux modèles cinétiques. Ceci peut être relié à la précision de la compétence exigible portant sur l'égalité du quotient de réaction avec la constante d'équilibre, et le flou de celle portant sur le caractère dynamique de l'état d'équilibre. Une compétence exigible précise face à une autre qui l'est moins, une explication reposant sur un calcul donc facile à corriger face à une explication qui conduirait à des divergences d'appréciation de la part des enseignants, ceci permet de comprendre pourquoi les modèles cinétiques ne sont pas ou peu utilisés.

La plupart des difficultés éprouvées par les élèves sont citées spontanément par un petit nombre d'enseignants, certaines le sont par un grand nombre après questionnement. Certaines erreurs figurant dans les réponses d'élèves présentées aux enseignants sont reconnues par une grande proportion d'entre eux. L'erreur que constitue la prévision d'une évolution en dépit de l'absence d'une espèce est analysée en termes de difficulté à faire le lien entre la réalité et le modèle par quelques enseignants. Les erreurs qui ne sont pas ou peu reconnues portent notre attention sur deux aspects critiques : la distinction transformation réaction et la mise en œuvre du modèle cinétique microscopique.

La présentation de réponses authentiques d'élèves permet aux enseignants interrogés de repérer des erreurs auxquelles ils avaient peu fait référence (ou pas du tout) dans la première partie de l'entretien, de découvrir une erreur nouvelle pour eux (la modification du quotient de réaction), de prendre conscience d'un cas de mise en défaut du critère d'évolution pour certains d'entre eux. Cette méthode constitue un bon moyen pour faire prendre conscience aux enseignants de certaines erreurs des élèves, lorsque celles-ci touchent à un savoir bien établi pour les enseignants. Dans

le cas contraire nous avons vu que cela permettait de révéler ou confirmer les difficultés qu'eux-mêmes éprouvent sur certains aspects, et de déterminer quels détails peuvent aider à surmonter ces difficultés.

L'analyse du savoir montre un écart entre certaines intentions didactiques affichées par les auteurs du programme (distinction entre faits expérimentaux et modèles, double regard macroscopique microscopique) et leur traduction en termes de contenus et de compétences exigibles. Par contre l'intention d'introduire une nouvelle approche de l'évolution des systèmes se traduit par des contenus et compétences clairs. L'analyse des raisonnements des élèves suggère une tendance à une application mécanique du critère d'évolution qui s'apparente à une « algorithmisation-refuge » (Barlet et Mastrot, 2000) au détriment d'une prise en compte de la situation expérimentale, ce qui montre aussi une difficulté à séparer ce qui relève des faits expérimentaux et du modèle. Les explications fournies à l'arrêt d'une transformation non totale révèlent une absence de mobilisation spontanée du modèle microscopique signifiant ainsi que les élèves n'ont pas l'habitude d'aborder une situation d'un double regard macroscopique microscopique. L'analyse des propos tenus par les enseignants montre que deux des thèmes que nous avons identifiés comme des enjeux ne sont pas véritablement perçus comme tels (transformation et réaction, équilibre et modèle), ce qui correspond aux contenus à propos desquels les enseignants manifestent des difficultés, la distinction transformation réaction et le modèle cinétique microscopique. La présentation de réponses d'élèves aux enseignants peut agir comme révélateur des difficultés des enseignants. Lorsqu'il s'agit de contenus qu'ils maîtrisent, cela contribue au développement de leurs connaissances professionnelles en leur donnant l'occasion d'identifier des erreurs d'élèves qu'ils n'avaient pas repérées auparavant.

Perspectives

À l'issue de ce travail plusieurs questions se posent.

Concernant les orientations à privilégier dans la conception de séquences d'enseignement apprentissage, quelles stratégies mettre en place en classe :

- pour que les élèves maîtrisent les relations entre la situation expérimentale et les modèles ?

- pour que les élèves n'appliquent pas le critère d'évolution de manière trop mécanique ?
- pour que les élèves s'approprient plusieurs niveaux d'explication dynamique d'un état d'équilibre chimique (cinétique macroscopique, cinétique microscopique, analogies) ?

Concernant les orientations à donner à une formation des enseignants, quelles stratégies mettre en place pour faire prendre conscience aux enseignants :

- des enjeux de ce programme liés au statut et aux fonctions des modèles ?
- des difficultés des élèves liées à une distinction insuffisante entre la situation expérimentale et les modèles, à l'utilisation des différents modèles ?

Concevoir des séquences d'enseignement apprentissage

Nous pouvons envisager quelques implications pour la conception de séquence d'enseignement apprentissage sur le plan des idées et difficultés des élèves qui devraient faire l'objet d'une attention particulière. Il s'agit véritablement de suggérer une élaboration différente de l'environnement d'apprentissage (Duit et al., 2005) à la lumière de ce que nous avons appris.

Nous rejoignons pleinement Gaidioz, Vince et Tiberghien (2004) lorsqu'ils rappellent que l'un des enjeux de l'enseignement de la physique et de la chimie consiste à faire comprendre aux élèves que l'activité essentielle du scientifique cherche à mettre en relation les deux domaines que sont le registre empirique et le registre des modèles. La distinction transformation réaction, problématique pour un grand nombre d'élèves, doit être travaillée en réaffirmant le statut de modèle de la réaction chimique directe et de la réaction inverse. En accord avec Gaidioz et Tiberghien (2003), qui déclarent qu'on ne peut laisser dire à un élève, « *il y a eu une réaction chimique* » alors qu'il lui était demandé de décrire son observation, nous pensons que dans chaque activité, dans chaque expérience, dans chaque exercice où il est question d'évolution d'un système chimique il est nécessaire de rappeler ce dont il est question. Sommes-nous en train d'observer, de décrire ce qui se passe ? Alors les termes utilisés font référence à des faits expérimentaux : apparition ou disparition de couleur, de précipité..., variation de grandeurs mesurées. Sommes-nous dans l'interprétation ou l'explication des faits observés ou dans la prédiction d'événements ? Alors les termes utilisés désignent des éléments des modèles. Pourquoi dans la même séance ne pas étudier plusieurs systèmes différents, dont

l'évolution s'interprète avec la même équation chimique et le même quotient de réaction, en insistant sur les différences d'une part (les valeurs différentes des grandeurs mesurées) et l'unicité du cadre interprétatif d'autre part ? Ne peut-on pas également s'appuyer sur l'analyse du fonctionnement du modèle thermodynamique en 5 étapes, pour bien situer ce que l'on est en train de faire, travailler dans le modèle ou avec la situation expérimentale ? Il s'agirait de montrer par une pratique usuelle qu'il y a des va et vient entre le modèle et la situation expérimentale, pour instaurer cette idée de séparation et de mise en relation permanente des deux registres.

Doit-on toujours fournir toutes les données (équation chimique, constante d'équilibre, valeurs des quantités de matière ou concentrations) qui permettront ensuite d'interpréter ou de prévoir l'évolution d'un système ? Pourquoi ne pas donner simplement la composition qualitative d'un système et poser la question de son évolution en demandant de quoi il est nécessaire de disposer pour répondre ? Il s'agit en somme de réhabiliter la phase d'analyse du problème par les élèves, sur le mode des résolutions de problèmes ouverts (Dumas-Carré et Goffard, 1997) pour parvenir à une utilisation raisonnée du critère d'évolution et de l'équation chimique. Nous avons vu que le raisonnement portant exclusivement sur l'équation chimique était encore bien ancré chez certains élèves, il s'agirait de s'appuyer dessus, de cerner les situations dans lesquelles il est valide en confirmant avec le critère d'évolution, qui doit apparaître comme un autre élément décisif. Le cas des systèmes hétérogènes plus complexe puisqu'il peut conduire à mettre en défaut la prévision du critère d'évolution pourrait ensuite être abordé sous forme d'une question : est-ce que la prévision issue du modèle (le critère d'évolution) est toujours vérifiée par l'expérience ?

Raisonnement à l'aide d'équations chimiques et de quotient de réaction risque « *d'accentuer la dimension positiviste de la chimie* » que Bensaude-Vincent et Stengers (1993) attribuent à la thermodynamique qui « *éloigne la chimie de toute représentation intuitive du phénomène chimique et de ses causes pour en faire une fonction abstraite* ». L'appel à une vision cinétique des phénomènes peut s'avérer alors fructueux, en distinguant là encore dans quel cadre interprétatif on se place, macroscopique ou microscopique. Une étude portant sur ce programme (Roux et Le Maréchal, 2003) montre que le recours à une simulation pour présenter l'aspect dynamique des systèmes chimiques et donner des représentations microscopiques

peut être bénéfique pour ensuite aborder des aspects quantitatifs. Il faut bien sûr choisir une animation ou une simulation qui met l'accent sur les caractéristiques pertinentes que l'on souhaite atteindre (Tasker et Dalton, 2006 ; Beaufils et Ramage, 2004) tout en veillant à ne pas créer de nouvelles idées fausses ou des représentations inadaptées.

Concevoir une formation d'enseignants

Les points que nous venons de mentionner se retrouvent également lorsqu'on envisage les implications pour la formation des enseignants. Nous avons rappelé l'importance de faire comprendre aux élèves la mise en relation du registre empirique et du registre des modèles. Cela ne peut se faire sans que les enseignants en soient convaincus ; comme Porlan Ariza et al. (1998) nous disons « *qu'une formation épistémologique des enseignants est une nécessité* » pour faire évoluer leurs conceptions sur l'enseignement des sciences, ce que Désautels et al. (1993) avaient déjà préconisé pour des enseignants débutants.

Une formation disciplinaire axée sur une présentation en termes de modèles et de leur champ d'application doit être reliée à une étude des difficultés que les élèves éprouvent sur certains points. Ces différents points sont la distinction entre transformation et réaction et ses conséquences dans la façon d'aborder les transformations non totales et les états d'équilibre chimique, les limites du critère d'évolution, la définition des vitesses des réactions inverses par rapport à celle de la vitesse nette de réaction, les modèles cinétiques macroscopique et microscopique.

La formation disciplinaire pourrait comporter une présentation des modèles utilisés et une réflexion sur leur nature (modèles cinétiques macroscopiques et microscopiques « qualitatifs », modèle thermodynamique « quantitatif »), sur leurs limites (mise en défaut du critère d'évolution), sur les relations qui peuvent exister entre ces modèles qui réfèrent à un même registre empirique, et les relations qu'il convient d'établir avec ce dernier. On pourrait proposer en conclusion un schéma récapitulatif mentionnant les différents modèles et le registre empirique, afin de l'utiliser ensuite comme une grille d'analyse de réponses d'élèves ou d'analyse de pratiques d'enseignants. Le schéma récapitulatif du fonctionnement du modèle thermodynamique pourrait être utilisé pour analyser les points où se concentrent les difficultés des élèves.

Pour faire réfléchir les enseignants sur la prise en compte des difficultés des élèves, des discussions en petits groupes seraient organisées autour de réponses d'élèves judicieusement choisies, autour d'extraits de livres, autour d'extraits de séquences d'enseignement enregistrées et transcrites. Il s'agirait de permettre aux enseignants de repérer ces difficultés pour qu'ensuite ils proposent des situations favorables au dépassement de ces difficultés.

Ces différentes analyses seraient réinvesties dans la conception et l'expérimentation de séquences d'enseignement.

Bibliographie

Textes officiels et semi officiels

1. Ministère de l'Éducation nationale (2002) Accompagnement de programme-Chimie- classe terminale scientifique, Paris : CNDP.
2. B.O. spécial n°3, 16 février 1995.
3. B.O. H.S. n°6, 12 août 1999.
4. B.O. H.S. n°4, 30 août 2001
5. B.O. n° 27, 4 juillet 2002.

Articles de revues, communications et livres

6. ARDIST (2003) tables rondes « cadres théoriques autour de la modélisation » in Virginie ALBE, Christian ORANGE, Laurence SIMONNEAUX (Eds) *Recherches en Didactique des Sciences et des Techniques : Questions et débats, Actes des Troisièmes Rencontres scientifiques de l'ARDIST*, Toulouse : ENFA et ARDIST, 303-317.
7. ARTIGUE Michèle (1988) Ingénierie didactique, *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 9, 3, 281-308.
8. ASTER, 1988, *Modèles et modélisation*, ASTER, n°7, Paris : INRP.
9. BACHELARD Suzanne (1979) Quelques aspects historiques des notions de modèle et de justification des modèles, in P. DELATTRE et M. THELLIER (Eds.), *Elaboration et justification des modèles*, Paris : Maloine, 3-19.
10. BANERJEE Anil C. (1991) Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, 13, 487-494.
11. BARBEROUSSE Anouk, KISTLER Max, LUDWIG Pascal (2000) *La philosophie des sciences au XX^e siècle*, Paris : Flammarion.
12. BARDIN Laurence (1993) *L'analyse de contenu*, Paris : Presses Universitaires de France.
13. BARLET Roger, MASTROT Géraldine (2000) L'algorithme-refuge, obstacle à la conceptualisation, l'exemple de la thermochimie en 1^{er} cycle universitaire, *Didaskalia*, 17, 123-159.

- 14.** BARLET Roger, PLOUIN Dominique (1994) L'équation-bilan en chimie, un concept intégrateur source de difficultés persistantes, *ASTER*, 18, 27-56.
- 15.** BAXTER Juliet A. & LEDERMAN Norman G. (1999) Assessment and measurement of pedagogical content knowledge, in Julie GESS-NEWSOME and Norman G. LEDERMAN (Eds) *Examining Pedagogical Content Knowledge*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 147-162.
- 16.** BEAUFILS Daniel, RAMAGE Marie-Joëlle (2004) Simulation informatique et enseignement de la physique : regards didactiques, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 98, 866, 1081-1090.
- 17.** BENSAUDE-VINCENT Bernadette, STENGERS Isabelle (1993) *Histoire de la chimie*, Paris, La Découverte.
- 18.** BERGQUIST Wilbur, HEIKKINEN Henry (1990) Student ideas regarding chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education*, 67, 12, 1000-1003.
- 19.** BROUSSEAU Guy (2002) *Glossaire de quelques concepts de la théorie des situations didactiques en mathématiques*. Disponible sur <http://perso.orange.fr/daest/guy-brousseau>.
- 20.** BOND-ROBINSON Janet (2005) Identifying pedagogical content knowledge (PCK) in the chemistry laboratory, *Chemistry Education Research and Practice*, 6 (2), 83-103. Disponible sur <http://www.rsc.org/Education/CERP>.
- 21.** BUCAT Robert (2004) Pedagogical content knowledge as a way forward: applied research in chemistry education, *Chemistry Education Research and Practice*, Vol.5, No. 3, 215-228. Disponible sur <http://www.uoi.gr/cerp>
- 22.** CHAUVET Françoise, DUPREZ Chantal (2003) Une simulation pour introduire un modèle cinétique microscopique de gaz : effets de la seconde à l'université, In actes du colloque international sur l'enseignement des sciences : *Expérimentation construction des concepts, les sciences de l'école primaire à l'Université*, Charleville-Mézières : IUFM Champagne Ardenne, Université de Reims, ULB et Facultés universitaires de Namur.
- 23.** CHEVALLARD Yves (1985) *La transposition didactique, du savoir savant au savoir enseigné*, Grenoble : La Pensée Sauvage.
- 24.** CHIU Mei-Hung, CHIN-CHENG Chou, CHIA-JU Liu (2002) Dynamic processes of conceptual change : analysis of constructing mental models of chemical equilibrium, *Journal of Research in Science Teaching*, 39, 8, 688-712.

- 25.** COUCHOURON Monique, VIENNOT Laurence, COURDILLE Jean-Marie (1996) Les habitudes des enseignants et les intentions didactiques des nouveaux programmes d'électricité en classe de quatrième, *Didaskalia*, 8, 81-96.
- 26.** CROS Danièle, FAYOL Michel, MAURIN Maurice, CHASTRETTE Maurice, AMOUROUX R., LEBER Jacques (1984) Atomes, Acides et bases. Quelles idées s'en font les étudiants arrivant à l'université, *Revue Française de Pédagogie*, 68, 49-60.
- 27.** DAVOUS Dominique, DUMONT Manuel, FEORE Marie-Claude, FORT Laure, GLEIZE Robert, MAUHOURLAT Marie-Blanche, ZOBIRI Thérèse (2002) À propos des nouveaux programmes en terminale S Questions/réponses, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 96, 846, 21-30.
- 28.** DAVOUS Dominique, DUMONT Manuel, FEORE Marie-Claude, FORT Laure, GLEIZE Robert, MAUHOURLAT Marie-Blanche, ZOBIRI Thérèse, JULLIEN Ludovic (2003a) Autour des notions d'évolution et d'équilibre : une analogie hydraulique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 97, 850, 61-70.
- 29.** DAVOUS Dominique, DUMONT Manuel, FEORE Marie-Claude, FORT Laure, GLEIZE Robert, MAUHOURLAT Marie-Blanche, ZOBIRI Thérèse, JULLIEN Ludovic (2003b) Les nouveaux programmes de chimie au lycée, *l'Actualité chimique*, février 2003, 31-44.
- 30.** DAVOUS Dominique, FEORE Marie-Claude, FORT Laure, LÉVÊQUE Thierry, MAUHOURLAT Marie-Blanche, PERCHARD Jean-Pierre, JULLIEN Ludovic (1999) Le nouveau programme de la classe de seconde, Transformation chimique d'un système, Le modèle de la réaction chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 93, 817, pages vertes 1-35.
- 31.** DÉSAUTELS Jacques, LAROCHELLE Marie, GAGNÉ Benoît, RUEL Françoise (1993) La formation à l'enseignement des sciences : le virage épistémologique, *Didaskalia*, 1, 49-67.
- 32.** DE JONG Onno (1998) Points de vue de professeurs et de futurs professeurs de chimie concernant l'enseignement de la combustion, *ASTER*, 26, 183-205.
- 33.** DE JONG Onno (2003) Exploring science teachers' pedagogical content knowledge, in Dimitri PSILLOS et al. (eds), *Science Education Research in the Knowledge- Based Society*, Kluwer Academic Publishers, 373-381.
- 34.** DUIT Reinders (2000) A model of educational reconstruction as a framework for designing and validating teaching and learning sequences, Paper presented at the

International Symposium "Designing and validating Teaching-learning Sequences in a Research perspective", Paris, November 23-25.

35. DUIT Reinders, GROPEGIEßER Harald, KATTMAN Ulrich (2005) Towards science education research that is relevant for improving practice: The model of educational reconstruction, in Hans E. FISCHER (Ed) *Developing Standards in Research on Science Education*, the ESERA Summer School 2004, London, Taylor & Francis, 1-9.

36. DUMAS-CARRÉ Andrée, GOFFARD Monique (1997) *Rénover les activités de résolution de problèmes en physique. Concepts et démarches*, Paris : Armand Colin.

37. Équipe INRP/LIREST (1992) *Enseignement et apprentissage de la modélisation en sciences*, Paris : INRP.

38. Équipe INRP/LIREST (1994) *Nouveaux regards sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences*, Paris : INRP.

39. GABORIAUD René, LELIÈVRE Joël, LEMORDANT Daniel, LETELLIER Pierre, MILLOT François (1988) *Thermodynamique appliquée à la chimie des solutions*, Paris : Ellipses.

40. GAIDIOZ Pierre, VINCE Jacques, TIBERGHIE Andrée (2004) Aider l'élève à comprendre le fonctionnement de la physique et son articulation avec la vie quotidienne, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 98, 866, 1029-1042.

41. GAIDIOZ Pierre, TIBERGHIE Andrée (2003) Un outil d'enseignement privilégiant la modélisation, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 97, 850, 71-84.

42. GEDDIS Arthur N. (1993) Transforming subject-matter knowledge : the role of pedagogical content knowledge in learning to reflect on teaching, *International Journal of Science Education*, 15, 6, 673-683.

43. GESS-NEWSOME Julie (1999) Pedagogical content knowledge: an introduction and orientation, in Julie GESS-NEWSOME and Norman G. LEDERMAN (Eds) *Examining Pedagogical Content Knowledge*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 3-20.

44. GIE Hubert (1991) Entropie et chaleur, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 85, 734, 851-875.

45. GILBERT J.K., BOULTER C.J. (2000) *Developing models in science education*, Dordrecht/ Boston/ London: Kluwer Academic Publishers.

46. GOFFARD Monique (1994) Des programmes de chimie à leur mise en œuvre, *Didaskalia*, n°3, 129-137.

- 47.** GORODETZKY Malka, GUSSARSKY Esther (1986) Misconceptualization of the chemical equilibrium concept as revealed by different evaluation methods, *International Journal of Science Education*, 8, 4, 427-441.
- 48.** GOUPIL Michelle (1991) *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Paris : Éditions du Comité des Travaux historiques et scientifiques.
- 49.** GUSSARSKY Esther, GORODETZKY Malka (1990) On the concept "chemical equilibrium": the associative framework, *Journal of Research in Science Teaching*, 27, 3, 197-204.
- 50.** HACKLING Mark W., GARNETT Patrick J., (1985) Misconceptions of chemical equilibrium, *European Journal of Science Education*, 7, 2, 205-214.
- 51.** HALBWACHS Francis (1973) l'histoire de l'explication en physique in L. APOSTEL et al., *l'explication dans les sciences*, Paris : Flammarion, 72-102.
- 52.** HAMEED H., HACKLING M. W. and GARNETT P. J., (1993) Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy, *International Journal of Science Education*, 15, 221-230.
- 53.** HIRN Colette (1995) Comment les enseignants de sciences physiques lisent-ils les intentions didactiques des nouveaux programmes d'optique de classe de quatrième ?, *Didaskalia*, 6, 39-54.
- 54.** HOST Victor (1989) Systèmes et modèles : quelques repères bibliographiques, *ASTER*, 8, 187-210.
- 55.** JOHSUA Samuel, DUPIN Jean-Jacques (1993) *Introduction à la didactique des sciences et des mathématiques*, Paris : Presses Universitaires de France.
- 56.** KOUSATHANA Margarita, TSAPARLIS Georgios (2002) Students' errors in solving numerical chemical-equilibrium problems. *Chemistry Education: Research And Practice In Europe*, 3, 1, 5-17. Disponible sur <http://www.uoi.gr/cerp>.
- 57.** LAFFITTE M., ROUQUÉROL F., (1990) *La réaction chimique tome2. aspects thermodynamique (suite) et cinétiques*, Paris : Masson.
- 58.** LARCHER Claudine (1994) Etude comparative de démarches de modélisation. Quelles sont les caractéristiques des démarches de modélisation ? in Équipe INRP/LIREST, *Nouveaux regards sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences*, Paris : INRP, 9-24.
- 59.** LAUGIER André, DUMON Alain (2000) Histoire des sciences et modélisation de la transformation chimique en classe de seconde, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 94, 826, 1261-1284.

- 60.** LE MARÉCHAL Jean-François (1999) Modelling students' cognitive activity during the resolution of problem based on experimental facts in chemical education, in *Proceedings of the May 1998 Copenhagen Conference: Practical Work in Science Education*, 195-209.
- 61.** MAGNUSSON Shirley, KRAJCIK Joseph & BORKO Hilda (1999) Nature, sources and development of pedagogical content knowledge for science teaching, in Julie GESS-NEWSOME and Norman G. LEDERMAN (Eds) *Examining Pedagogical Content Knowledge*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, pp. 95-132.
- 62.** 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.
- 63.** MARTIN DEL POZO Rosa, PORLAN Rafael (2001) Spanish prospective teachers' initial ideas about teaching chemical change, *CERAPIE*, Vol.2, No. 3, pp.265-283. Disponible sur <http://www.uoi.gr/cerp>
- 64.** MASKILL Roger, CACHAPUZ Antonio F.C., (1989) Learning about the chemistry topic of equilibrium: the use of word association tests to detect developing conceptualizations, *International Journal of Science Education*, 11, 1, pp. 57-69.
- 65.** MÉHEUT Martine (1996) Enseignement d'un modèle particulière cinétique de gaz au collège. Questionnement et simulation, *Didaskalia*, 8, pp.75-96.
- 66.** MÉHEUT Martine (1997) Designing a learning sequence about a prequantitative kinetic model of gases: the parts played by questions and by a computer-simulation, *International Journal of Science Education*, 19, 6, pp.647-660.
- 67.** MÉHEUT Martine (2004) Designing and validating two teaching-learning sequences about particle models, *International Journal of Science Education*, 26, 5, pp.605-618.
- 68.** MÉHEUT Martine (2006) Recherches en didactique et formation des enseignants de sciences, in Eurydice (Ed) *L'enseignement des sciences dans les établissements scolaires en Europe. États des lieux des politiques et de la recherche*, Bruxelles : Eurydice, 55-76. Disponible sur <http://www.eurydice.org>.
- 69.** MÉHEUT Martine, CHOMAT Alain (1990) Les limites de l'atomisme enfantin; expérimentation d'une démarche d'élaboration d'un modèle particulière par des élèves de collège, *European Journal of Psychology of Education*, V, 4, pp.417-437.
- 70.** MORGE Ludovic (2003) les connaissances professionnelles locales : le cas d'une séance sur le modèle particulière, *Didaskalia*, n°23, 101-131.

- 71.** NIAZ Mansoor (1995) Relationship between student performance on conceptual and computational problems of chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, 17, 3, 343-355.
- 72.** PEDROSA Arminda, DIAS Helena (2000) Chemistry textbook approaches to chemical equilibrium and student alternative conceptions *Chemistry Education: Research And Practice In Europe*, vol. 1,n°2, 227-236. Disponible sur <http://www.uoi.gr/cerp>
- 73.** PEKDAG Bulent, LE MARECHAL Jean-François (2001) Apprentissage comparé de la notion de réaction chimique en TP ou à l'aide d'une vidéo : rôle des observations faites par les élèves, *SKHOLÊ, Cahier de la recherche et du développement*, numéro hors série, IUFM académie Aix-marseille, 129-141.
- 74.** PORLAN ARIZA Rafael, GARCIA GARCIA Eduardo, RIVERO GARCIA Ana, MARTIN DEL POZO Rosa (1998) Les obstacles à la formation professionnelle des professeurs en rapport avec leur idées sur la science, l'enseignement et l'apprentissage, *ASTER*, 26, 207-235.
- 75.** PRIGOGINE Ilya (1996) *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Paris : Éditions Jacques Gabay (réédition Dunod 1968).
- 76.** PRIGOGINE Ilya, KONDEPUDI Dilip (1999) *Thermodynamique Des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Paris : Éditions Odile Jacob.
- 77.** QUILEZ-PARDO Juan, SOLAZ-PORTOLÈS Joan Josep (1995) Students' and teachers' misapplication of Le Chatelier's principle: implications for the teaching of chemical equilibrium, *Journal of Research in Science Teaching*, 32, 9, 939-957.
- 78.** ROBARDET Guy, GUILLAUD Jean-Claude (1997) *Éléments de didactiques des sciences physiques*, Paris : Presses Universitaires de France.
- 79.** ROUQUÉROL Françoise, SCACCHI Gérard (1993) Présentation unifiée de la vitesse de réaction indépendamment du type de réacteur utilisé (fermé/ouvert), *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 87, 752, 383-400.
- 80.** ROUX Mélanie, LE MARECHAL Jean-François (2003) Équilibre chimique : du concept procédé au concept objet au moyen d'un simulateur, in Virginie ALBE, Christian ORANGE, Laurence SIMONNEAUX (Eds) *Recherches en Didactique des Sciences et des Techniques : Questions et débats, Actes des Troisièmes Rencontres scientifiques de l'ARDIST*, Toulouse : ENFA et ARDIST, 131-137.
- 81.** SCACCHI Gérard (2001) À propos des ordres réactionnels en cinétique chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 95, 832, 559-580.

- 82.** SCACCHI Gérard, BOUCHY Michel, FOUCAUT Jean-François, ZAHRAA Orfan (1996) *Cinétique et catalyse*, Paris : TEC & DOC.
- 83.** SHULMAN Lee S. (1986) Those who understand: knowledge growth in teaching, *Educational Researcher*, 15(2), 4-14.
- 84.** SHULMAN Lee S. (1987) Knowledge and Teaching: foundations of the new reform, *Harvard Educational Review*, 57, 1, 1-22.
- 85.** SHULMAN Lee S. (1999) Foreword, in Julie GESS-NEWSOME and Norman G. LEDERMAN (Eds) *Examining Pedagogical Content Knowledge*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, ix-xii.
- 86.** SINACEUR Hourya (1999) Modèle, in Dominique LECOURT (dir.), *Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences*, Paris : Presses Universitaires de France, 649-651.
- 87.** SOLAZ-PORTALES Joan Josep (1993) Pourquoi continuer à apprendre le principe de Le Chatelier ? *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 87, 755, 895-908
- 88.** SOLER Léna (2000) *Introduction à l'épistémologie*, Paris : Ellipses.
- 89.** STAVRIDOU Hélène, SOLOMONIDOU Christine (2000) Représentations et conceptions des élèves grecs par rapport au concept d'équilibre chimique, *Didaskalia* 16, 107-134.
- 90.** TASKER Roy, DALTON Rebecca (2006) Research into practice: visualisation of the molecular world using animations, *Chemistry Education Research and Practice*, 7 (2), 141-159. Disponible sur <http://www.rsc.org/Education/CERP>.
- 91.** TIBERGHIEEN Andrée (1994) Modeling as a basis for analyzing teaching-learning situations, *Learning and Instruction*, 4, 71-87.
- 92.** TIBERGHIEEN Andrée, PSILLOS Dimitris, KOUMARAS Panagiotis (1995) Physics instruction from epistemological and didactical bases, *Instructional Science*, n°22, 423-444.
- 93.** TYSON Louise, TREAGUST David F., BUCAT Robert B. (1999) The Complexity of Teaching and Learning Chemical Equilibrium, *Journal of Chemical Education*, 76, 4, 554-558.
- 94.** VAN DRIEL Jan H., DE VOS Wobbe, VERLOOP Nico and DEKKERS Hetty (1998) Developing secondary students' conceptions of chemical reactions: the introduction of chemical equilibrium, *International Journal of Science Education*, 20, 379-392.

- 95.** VAN DRIEL Jan H., VERLOOP Nico (2002) Experienced teachers' knowledge of teaching and learning of models and modelling in science education, *International Journal of Science Education*, 24, 12, 1255-1272.
- 96.** VAN DRIEL Jan H., VERLOOP Nico, DE VOOS Wobbe (1998) Developing science teachers' pedagogical content knowledge, *Journal of Research in Science Teaching*, 35, 6, 673-695.
- 97.** VIDAL Christian, LEMARCHAND Hervé (1988) *La réaction créatrice, Dynamique des systèmes chimiques*, Paris : Hermann.
- 98.** VIENNOT Laurence (1997) Former en didactique, former sur le contenu ? Principes d'élaboration et éléments d'évaluation d'une formation en didactique de la physique en deuxième année d'IUFM, *Didaskalia*, 10, 75-96.
- 99.** VIENNOT Laurence, CHAUVET Françoise, COLIN Philippe, REBMANN Gérard (2005) Designing strategies and tools for teacher training: the role of critical details, examples in optics, *Science Education*, 89 (1), 13-27.
- 100.** VOSKA Kirk W., HEIKKINEN Henry W. (2000) Identification and Analysis of Student Conceptions Used to Solve Chemical Equilibrium Problems, *Journal of Research in Science Teaching*, 37, 160-176.
- 101.** WALLISER Bernard (1977) *Systèmes et modèles*, Paris : Éditions du Seuil.

Annexe 1

Annexe au chapitre 2 : Le savoir de référence

Les paragraphes suivants ont pour objectifs de présenter les grandes lignes des théories chimiques thermodynamique et cinétique pour situer le savoir à enseigner de la classe de terminale par rapport au savoir de référence. Le savoir de référence ou savoir savant correspond au savoir des mathématiciens selon Chevallard (1985), dans notre cas il s'agit du savoir des chimistes. Nous souhaitons préciser la présentation des trois registres précédemment effectuée dans le chapitre 2 (figure 1), en explicitant les principaux éléments appartenant au registre théorique et en indiquant comment le passage s'effectue de ce registre au registre des modèles.

A1-1) Le savoir de référence : aspects thermodynamiques

La prévision du sens d'évolution des systèmes est du ressort de la thermodynamique des processus irréversibles, elle s'effectue par application du second principe. Les paragraphes suivants abordent quelques points : le caractère irréversible des transformations, la traduction de ce caractère (dans le cas des transformations chimiques de systèmes fermés) par une grandeur l'affinité chimique, la relation entre affinité et potentiels chimiques. L'introduction explicite du facteur temps amène à rappeler la définition de la production d'entropie. Nous traiterons également des évolutions isothermes et isobares des systèmes fermés, sièges de transformations chimiques, et terminerons par le critère d'évolution exprimé à l'aide du quotient de réaction.

A1-1-1) Second principe et irréversibilité

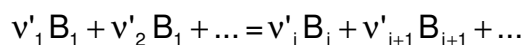
Le principe thermodynamique qui régit l'évolution de tout système est le second principe parfois appelé principe d'évolution. La formulation moderne du second principe de la thermodynamique selon Prigogine (1996) s'énonce ainsi : l'entropie S d'un système quelconque est une fonction d'état extensive ; sa variation lors d'une transformation infinitésimale s'écrit $dS = \delta_e S + \delta_i S$ où $\delta_e S$ désigne le flux d'entropie dû aux échanges avec l'extérieur, et $\delta_i S$, la création d'entropie due aux processus irréversibles internes au système. La création d'entropie est nulle pour des processus réversibles et strictement positive pour des processus irréversibles.

Prigogine et Kondepudi (1999, p.68) insistent sur la nécessité de ne pas limiter « *la portée du second principe aux transformations réversibles entre états d'équilibre* » comme le font certains auteurs, ce qui exclurait de fait toutes les transformations chimiques puisqu'elles ont lieu entre un « *état de non équilibre et un état d'équilibre* ». Ils rappellent que « *Clausius considérait les processus irréversibles comme parties intégrantes de la formulation du second principe* » et que Duhem exprimait l'entropie produite lors de phénomènes irréversibles où interviennent la conductivité thermique et la viscosité. Gié (1991) montre que la restriction à une évolution réversible pour un système chimique fermé conduirait à écrire pour l'enthalpie $H=TS$!

A1-1-2) Second principe et affinité chimique

La prise en compte de la nature fondamentalement irréversible des transformations chimiques est due à De Donder qui relie une grandeur thermodynamique, l'affinité chimique, à l'entropie créée. Il donne une définition de l'affinité chimique en tant que grandeur thermodynamique, fonction d'état du système chimique en 1922 (Goupil, 1991).

Prenons le cas d'une transformation chimique d'un système représentée par une seule équation de réaction telle que :



qu'on peut aussi écrire $\sum_{i=1}^k \nu_i B_i = 0$ avec ν_i nombre stœchiométrique algébrique²⁸.

On définit l'avancement de réaction selon $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, dn_i étant la variation

infinitésimale de quantité de matière de l'espèce B_i entre les instants t et $t+dt$.

Avec l'hypothèse que la température et la pression sont uniformes dans un système chimique en évolution, De Donder a défini l'affinité chimique A à partir de la « chaleur non compensée » $\delta Q'$ introduite par Clausius, strictement positive pour une transformation irréversible quelconque selon l'expression $A=\delta Q'/d\xi$ (Goupil, 1991). En notation moderne cela équivaut à $A d\xi = T \delta_i S \geq 0$. Cela conduit à prévoir le sens d'évolution du système uniquement à partir du signe de l'affinité chimique :

²⁸ $\nu_i = \nu'_i > 0$ si B_i est un « produit », espèce écrite à droite du signe « = », $\nu_i = -\nu'_i < 0$ si B_i est un « réactif »

- si $A > 0$ alors on a $d\xi > 0$, l'évolution se produit dans le sens direct,
- si $A < 0$ alors $d\xi < 0$, l'évolution se produit dans le sens inverse,
- si $A = 0$ et $d\xi = 0$ alors le système est en état d'équilibre chimique,
- le cas $A \neq 0$ et $d\xi = 0$ correspond à un état métastable ou un cas limite.

A1-1-3) Affinité et potentiels chimiques

L'application des deux premiers principes de la thermodynamique conduit à $dU = \delta W + \delta Q$ et $\delta Q = T dS - T \delta_i S$,

d'où l'expression de la différentielle de l'entropie $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \delta_i S$.

Or S est une fonction de l'énergie interne, du volume et des quantités de matière des k espèces constituant le système chimique $S = S(U, V, n_i)$, ($1 \leq i \leq k$).

De plus, dS est une différentielle totale exacte qui s'écrit donc

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} dn_i.$$

On en tire $\delta_i S = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} dn_i$. En utilisant $dn_i = v_i d\xi$, il vient $A = T \sum_i v_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}}$

Les expressions précédentes conduisent à $dU = -PdV + TdS - T \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}} dn_i$.

U étant une fonction d'état des variables S , V et n_i il vient $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}}$ et

on définit alors le potentiel chimique μ_i de l'espèce B_i par $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_{j \neq i}}$.

Compte tenu de $dn_i = v_i d\xi$ et $A d\xi = T \delta_i S$, cela conduit à l'expression suivante pour l'affinité chimique du système, $A = - \sum_i v_i \mu_i$.

A1-1-4) Production d'entropie

La relation liant l'affinité chimique et la création d'entropie peut aussi s'écrire

$\delta_i S = \frac{A d\xi}{T} > 0$. On peut définir la production d'entropie par unité de temps,

$\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{A}{T} v \geq 0$ avec $dt > 0$ comme l'indique De Donder (Goupil, 1991) et en notant $v = \frac{d\xi}{dt}$ la vitesse de réaction²⁹.

Dans le cas où la transformation chimique est représentée par plusieurs équations de réaction, on définit pour chaque équation de réaction une affinité chimique, A_λ , une vitesse de réaction selon $v_\lambda = \frac{d\xi_\lambda}{dt}$ où ξ_λ est l'avancement de réaction pour l'équation λ . La production d'entropie par unité de temps s'écrit alors

$$\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_\lambda A_\lambda v_\lambda > 0.$$

A1-1-5) Thermodynamique des processus irréversibles : quelques notions générales.

Avec les travaux de De Donder et de ses successeurs, l'évolution des systèmes chimiques s'inscrit alors dans une perspective plus vaste, celle de la thermodynamique des processus irréversibles. Prigogine (1996) signale que dans quelques cas particuliers, on peut « *détecter la présence d'un processus irréversible* » en étudiant le comportement de certaines fonctions thermodynamiques. En effet, la croissance de l'entropie dans le cas d'un système isolé, la décroissance de l'énergie libre F (à température et volume constants) ou celle de l'enthalpie libre G (à température et pression constantes) dans le cas de systèmes fermés sont observées lors d'évolutions irréversibles. Mais, comme Prigogine (1996) le souligne, ces fonctions F et G « *n'existent que pour un très petit nombre de transformations* » et donc le critère le plus général d'irréversibilité est donné par la production d'entropie $\delta_i S$.

Selon Prigogine et Kondepudi (1999), « *les processus irréversibles peuvent être considérés comme des courants, ou flux thermodynamiques, qui résultent de forces thermodynamiques* ». La production d'entropie par unité de temps due à un processus irréversible s'exprime comme le produit d'une force thermodynamique ou force généralisée et d'un flux thermodynamique ou flux généralisé. Dans le cas d'une transformation chimique représentée par une seule équation chimique, la force

²⁹ Cette définition confère à la vitesse un caractère extensif. On verra qu'en cinétique on préfère définir une grandeur intensive pour s'affranchir de la taille du réacteur et donc qu'on divise par le volume du réacteur ou la surface d'une aire interfaciale.

généralisée est l'affinité divisée par la température, la production d'entropie par unité de temps est donc le produit de l'affinité chimique divisée par la température et de la vitesse de réaction. L'affinité chimique, au facteur température près, apparaît donc comme cause (Gaboriaud et al., 1988) de la transformation chimique dont l'un des effets mesurables est la vitesse de réaction. Dans le cas de systèmes sièges de plusieurs processus irréversibles, les contributions de certains processus à la production d'entropie peuvent être négatives du moment que la production globale est positive. Ceci traduit l'existence d'un couplage entre certains de ces processus. L'affinité chimique ne peut produire ni flux thermique, ni flux de matière (phénomène de diffusion) (Prigogine, 1996, Gié, 1991). Il ne peut donc y avoir de couplages mettant en jeu des processus chimiques qu'entre processus chimiques, on dit alors qu'il s'agit de réactions couplées. Ceci signifie que la production d'entropie par unité de temps due aux processus chimiques $\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{\lambda} A_{\lambda} v_{\lambda}$ doit toujours être positive, ce qui constitue le critère d'évolution dans les cas les plus généraux.

Cet aperçu du domaine d'étude de la thermodynamique des processus irréversibles vise à montrer que l'évolution des systèmes chimiques telle qu'elle est présentée habituellement au début des études universitaires constitue une petite partie de ce vaste domaine.

A1-1-6) Cas des évolutions isothermes et isobares de systèmes chimiques fermés

On étudie ici des évolutions à température et pression constantes de systèmes fermés sièges d'une transformation chimique représentée par une seule équation chimique. Voyons le formalisme de telles transformations tel qu'il est présenté durant les premières années d'enseignement supérieur. On considère la variation infinitésimale de la fonction enthalpie libre

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \text{ qu'on peut aussi écrire } dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi.$$

Donc $dG_{TP} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \sum_i \mu_i dn_i = -Td_i S$ pour une évolution à température et pression constantes

$$\text{d'où} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i v_i \mu_i = -A.$$

Lorsque l'état d'équilibre chimique est atteint, $A=0$, l'enthalpie libre est minimale. L'évolution se poursuit tant que l'enthalpie libre peut décroître.

Le potentiel chimique d'un constituant chimique (notion due à Gibbs en 1875) s'exprime de façon générale selon $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité du constituant. Notons qu'on a négligé la variation des potentiels chimiques des phases condensées pures avec la pression.

$\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du constituant ne dépend que de la température. L'état standard est un état physique de référence pris sous la pression de 1 bar pour le composé B_i pour lequel l'activité est égale à l'unité. Si on change d'état standard, le potentiel chimique standard change aussi.

L'activité d'un constituant chimique (notion due à G. N. Lewis) est définie de la manière suivante :

- $a=1$ pour un solide pur, un liquide pur ou le solvant d'une solution diluée.
- $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$ pour un soluté où γ_i est le coefficient d'activité, C_i la concentration du soluté B_i dans le mélange, C° la concentration molaire de référence égale à 1 mol L⁻¹.
- $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ pour un gaz parfait, où P_i est la pression partielle de gaz i dans le mélange, P° la pression de référence (pression standard) égale à 10⁵ Pa.
- $a_i = \gamma_i x_i$ pour un constituant en mélange homogène, γ_i est le coefficient d'activité, x_i la fraction molaire du constituant.

Pour un état quelconque d'un système chimique réactif, l'affinité chimique du système apparaît comme la somme de deux termes :

$$A = -\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T) - \sum_{i=1}^k \nu_i RT \ln a_i = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q_r = A^\circ - RT \ln Q_r$$

avec

$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ(T)$ enthalpie libre molaire standard, ne dépendant que de la température.

A° : affinité chimique standard, fonction de la température

Q_r le quotient de réaction (ou quotient réactionnel) tel que $Q_r = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$.

À l'équilibre chimique, l'affinité chimique du système est nulle, soit $A=0$.

Le quotient de réaction à l'équilibre chimique est noté K : c'est la constante d'équilibre associée à l'équation chimique. Elle ne dépend que de la température car :

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K = 0 \text{ ou } RT \ln K = A^\circ = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ.$$

Pour un état quelconque l'affinité chimique du système peut s'écrire $A = RT \ln \frac{K}{Q_r}$.

On en déduit une autre expression du critère d'évolution :

Si $Q_r > K$ alors la transformation a lieu dans le sens inverse.

Si $Q_r < K$ alors la transformation a lieu dans le sens direct.

Si $Q_r = K$, pas d'évolution. Dans ce cas, le système est à l'équilibre chimique.

Déterminer si une évolution a lieu en comparant le quotient de réaction à la constante d'équilibre est plus accessible car cela dispense du second principe, de l'affinité chimique et des potentiels chimiques. C'est cette démarche qui est enseignée en classe de terminale.

A1-1-7) Du registre théorique au registre des modèles

Nous venons d'évoquer très rapidement que le modèle utilisé en classe de terminale constitue une simplification de modèles plus élaborés, eux-mêmes issus d'une théorie très générale, la thermodynamique des processus irréversibles. La différence essentielle entre ces modèles concerne leur champ d'application. En passant du registre théorique au registre des modèles on restreint le champ empirique (cf chapitre 2 § I-2.2).

Le passage du registre théorique au registre du modèle est résumé sur le schéma récapitulatif figurant à la page suivante. Chaque bulle regroupe les principaux éléments de la théorie ou du modèle qu'elle représente. La succession des bulles est linéaire exprimant le fait que les différents modèles sont emboîtés les uns dans les autres. Du haut vers le bas du schéma, on passe du plus complexe au plus simple. On précise le champ d'application sur la flèche reliant un modèle (ou une théorie) au suivant.

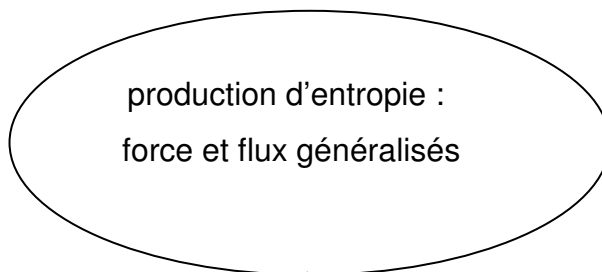
Ce schéma vient préciser la partie supérieure du diagramme général à trois niveaux qui a été présenté dans le cadre d'analyse (cf chapitre 2 § I-2.1, figure 1).

Figure 6

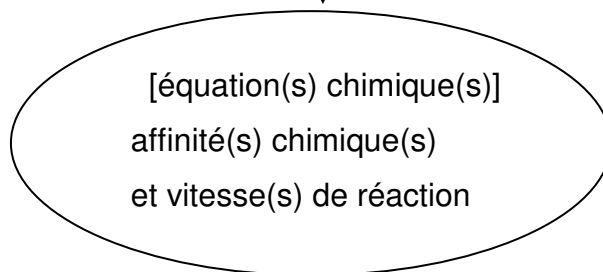
Schéma récapitulatif : passage du registre théorique au modèle thermodynamique

Registre théorique

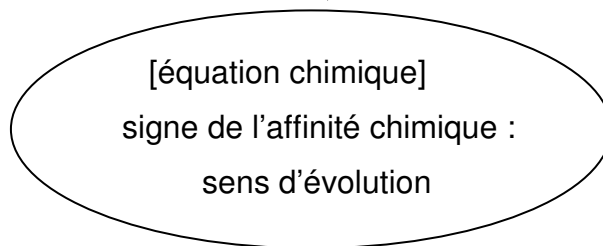
Thermodynamique des
Processus irréversibles



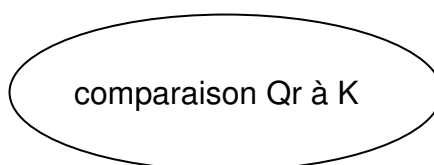
restreint aux processus chimiques



restreint à système fermé
et transformation chimique
à une équation chimique



restreint aux évolutions
à T et P constantes



Registre des

modèles utilisés

dans le programme de

terminale S

A1-2) Le savoir de référence : aspects cinétiques

Selon Vidal et Lemarchand (1988), il n'existe pas actuellement de « *théorie des vitesses des réactions chimiques de portée tout à fait générale* ». Contrairement à ce qu'on a vu à propos de l'affinité chimique, il n'existe pas de théorie cinétique générale qui permettrait de dire quelle est l'expression de la vitesse de réaction au vu de la seule équation de réaction. Cela n'est possible que dans le cas de processus élémentaires. C'est pourquoi établir expérimentalement la loi de vitesse à laquelle obéit un système chimique revêt une si grande importance. Cela permet de proposer un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire une succession de processus chimiques élémentaires à partir desquels on retrouve la relation stoechiométrique globale (quand il n'y en a qu'une, ce qui n'est pas toujours le cas) et la loi de vitesse expérimentale moyennant quelques règles simples. La loi de vitesse s'établit à partir de mesures macroscopiques, tandis que l'établissement du mécanisme mêle considérations macroscopiques (mise en évidence par les mesures de la présence de telle ou telle espèce) et microscopiques (caractère plausible de la rencontre de telles ou telles entités).

Les paragraphes suivants précisent les définitions d'une vitesse de réaction, d'un processus élémentaire, puis donnent les grandes lignes des théories de vitesse. Cette présentation succincte se termine par l'application de ces notions à l'évolution d'un système chimique vers son état d'équilibre.

A1-2-1) Vitesse de réaction

Prenons le cas d'un réacteur fermé, isotherme, parfaitement agité, où la phase réactionnelle qui occupe un volume constant est le siège d'une transformation chimique représentée par une équation chimique unique du type

$$v'_1 B_1 + v'_2 B_2 + \dots = v'_j B_j + v'_{j+1} B_{j+1} + \dots \text{ ou } \sum_{i=1}^k v_i B_i = 0. \text{ (Rouquérol et Scacchi, 1993)}$$

La vitesse de réaction (vitesse volumique instantanée) est définie par $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$. On

définit aussi la vitesse de formation d'une espèce si c'est un produit $v_{f,i} = \frac{d[B_i]}{dt}$ ou la

vitesse de disparition d'une espèce si c'est un réactif $v_{d,i} = -\frac{d[B_i]}{dt}$. En tenant compte

de $dn_i = v_i d\xi$ et du volume constant on peut écrire $v_f = v_i v$ et $v_d = -v_i v$.

Ce qu'on appelle vitesse de réaction est toujours référé à une équation de réaction. Dans le cas d'une transformation chimique représentée par plusieurs équations de réaction, on définit alors la vitesse nette de formation d'une espèce selon $\frac{d[B_i]}{dt} = \sum_{\lambda} \nu_{i\lambda} v_{\lambda}$, avec $v_{\lambda} = \frac{d\xi_{\lambda}}{Vdt}$ la vitesse de réaction associée à l'équation λ , ξ_{λ} étant l'avancement de réaction associé à l'équation λ .

À partir de l'étude expérimentale de la cinétique de transformations chimiques décrites par une équation chimique, on établit la loi de vitesse, ici l'expression de la vitesse de réaction en fonction des concentrations des espèces. Si la vitesse s'exprime sous la forme d'un monôme des concentrations des espèces selon $v = k \prod_i [B_i]^{\alpha_i}$, on dit que la réaction admet un ordre n tel que $n = \sum_i \alpha_i$. k est la constante de vitesse de la réaction. Elle est indépendante des concentrations des espèces B_i mais dépend de la température. Son unité dépend de l'ordre de la réaction, donnée purement expérimentale. Les coefficients α_i sont les ordres partiels de la réaction, nombres réels en général différents des nombres stoechiométriques. Dans les cas où la loi de vitesse ne s'exprime pas de cette manière, la réaction n'admet pas d'ordre. On définit alors la constante de vitesse comme étant le paramètre qui ne dépend pas des concentrations des espèces dans l'expression de la vitesse $v = k.f([B_i])$.

La connaissance de la loi de vitesse permet ensuite de postuler un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire une suite de réactions élémentaires qui constituent les étapes jugées les plus probables. Voyons de manière plus précise ce qu'on entend par réaction élémentaire.

A1-2-2) Processus élémentaires

Un processus (ou acte ou étape ou réaction) élémentaire est « *le mécanisme le plus simple qui se puisse imaginer* » (Scacchi et al., 1996), « *il correspond à un seul et unique type d'interaction qui se produit en une seule étape* » (Vidal et Lemarchand, 1988). Un acte élémentaire correspond donc à une étape pour laquelle aucun intermédiaire réactionnel n'est détecté. Le bilan macroscopique que constitue l'équation de la réaction élémentaire, par exemple $A+B \rightarrow C$, prend en compte toutes les espèces chimiques prenant part à cette étape. Ce n'est plus seulement un bilan global comme dans le cas d'une réaction non élémentaire où l'équation représente alors uniquement les espèces présentes au début et à la fin de la transformation,

sans préciser celles qui interviennent de façon transitoire. Cette équation de réaction élémentaire est alors la traduction de ce qui se passe à l'échelle atomique. Cela signifie qu'il y a choc, rencontre, ou interaction entre les particules A et B et qu'à la suite de ce choc dit efficace ou de cette interaction, il se forme C et aucune autre entité. Vidal et Lemarchand (1988) soulignent le « *caractère ambivalent du formalisme* » de l'équation de réaction dans le cas d'une étape élémentaire qui « *représente bien sûr l'interaction individuelle* » entre une molécule A et une molécule B pour former une molécule C « *mais il symbolise aussi l'étape élémentaire à l'échelle macroscopique* ». Ce type de réaction élémentaire mettant en jeu deux molécules est appelé réaction élémentaire bimoléculaire. On considère qu'il n'y a que des réactions élémentaires monomoléculaire, bimoléculaire et trimoléculaire, la probabilité de rencontre entre plus de trois entités étant trop faible. On comprend aisément que la détermination d'un mécanisme repose de façon cruciale sur les méthodes de détection des espèces chimiques dans le milieu réactionnel. Plus ces méthodes sont élaborées, mieux on peut envisager les processus élémentaires.

A1-2-3) Les théories de vitesse

La théorie des collisions et la théorie du complexe activé offrent un cadre à l'établissement de l'expression de la vitesse des processus élémentaires. Elles postulent que, lors du choc ou de l'interaction entre deux ou au plus trois entités, il y a rupture ou réarrangement de liaisons pour former de nouvelles entités, la probabilité du choc étant proportionnelle aux concentrations des réactifs. La vitesse d'une réaction élémentaire du type $\alpha A + B \rightarrow C + D$ s'exprime donc en fonction des concentrations des réactifs selon $v = k[A]^\alpha[B]$, l'ordre global de la réaction est égal à la molécularité de la réaction, les ordres partiels sont égaux aux nombres stoechiométriques.

A1-2-3-1) La théorie des collisions

La théorie des collisions s'appuie sur la théorie cinétique des gaz et la statistique de Maxwell-Boltzmann et ne s'applique qu'aux processus élémentaires en phase gazeuse. Elle permet d'établir que la vitesse d'une réaction élémentaire bimoléculaire du type $A + B \rightarrow C$ est proportionnelle au produit des concentrations des deux réactifs selon $v = k[A].[B]$. En phase gazeuse, le nombre de collisions, par unité de temps et par unité de volume, entre deux types de molécules A et B assimilées à

des sphères rigides, s'exprime selon $Z_{AB} = n_A n_B \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}$. n_A et n_B sont les nombres de molécules par unité de volume, d_A et d_B les diamètres des molécules, μ la masse molaire réduite. Une partie seulement des chocs est efficace : cela signifie que seuls seront suivis d'une modification de la nature des molécules les chocs pour lesquels l'énergie mise en jeu lors de la collision est supérieure à une valeur seuil E . La statistique de Maxwell-Boltzmann permet de dire que la fraction des couples de molécules dont l'énergie cinétique est supérieure à E vaut $e^{-\frac{E}{RT}}$. Le nombre de chocs efficaces par unité de volume et de temps est alors $Z_e = Z_{AB} e^{-\frac{E}{RT}}$, la vitesse $v = \frac{Z_e}{\mathfrak{N}}$ est un nombre de collisions par unité de volume et de temps exprimé en $\text{mol/m}^3/\text{s}$, il vient $v = Z_o e^{-\frac{E}{RT}} [A][B]$ avec $Z_o = \mathfrak{N} \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}$. On obtient donc une vitesse proportionnelle au produit des concentrations des deux réactifs. On identifie alors le facteur de proportionnalité $Z_o e^{-\frac{E}{RT}}$ à k la constante de vitesse, mais il s'accorde mal avec les valeurs expérimentales. On doit lui adjoindre un facteur stérique empirique traduisant le fait que tous les chocs énergétiquement favorables entre molécules ne sont pas suivis d'une modification de la nature des molécules, cela dépend notamment de la disposition relative des deux molécules l'une par rapport à l'autre. Ce facteur stérique ne donne des résultats satisfaisants que pour les petites molécules.

A1-2-3-2) La théorie du complexe activé

La théorie du complexe activé ou théorie de l'état de transition utilise la mécanique quantique pour établir une carte d'énergie potentielle des entités au cours de l'évolution et la thermodynamique statistique pour établir l'expression de la constante de vitesse du processus élémentaire. Cette théorie s'applique aux réactions élémentaires en phase gazeuse et en solution à condition d'introduire les coefficients d'activité des espèces, exprimés dans le cas de solutions ioniques peu concentrées par la loi de Debye et Hückel ou dans le cas de solutions régulières par le modèle de Hildebrand (Scacchi et al., 1996). La mécanique quantique permet de calculer (dans les cas de molécules peu compliquées) la barrière de potentiel traduisant les répulsions intermoléculaires que doivent franchir deux molécules pour s'approcher

suffisamment. Lors de la formation du complexe activé, correspondant à une association des deux molécules, il y a conversion d'énergie de translation en énergie de rotation et de vibration, ce qui peut conduire à une rupture de liaison et à la formation d'une autre liaison donc d'une nouvelle molécule. On ne peut pas accéder à la structure du complexe activé, puisqu'il s'agit d'une association éminemment instable non isolable ; les interactions étant maximales, l'énergie potentielle est aussi maximale. Des calculs de thermodynamique statistique permettent d'obtenir une expression de la constante de vitesse où interviennent l'enthalpie d'activation $\Delta_r H^\ddagger$ qui correspond à la barrière d'énergie que doivent franchir les réactifs et l'entropie d'activation $\Delta_r S^\ddagger$ qui indique, par son signe, que le réarrangement dans le complexe activé est plus ou moins favorable à la transformation. Prendre en compte les différentes orientations possibles entre molécules, conduit à considérer une géométrie différente du complexe activé ce qui donne lieu à des contributions diverses à la vitesse de réaction. Une difficulté d'utilisation de cette théorie est de trouver un modèle raisonnable pour calculer l'entropie d'activation qui conduise à un bon accord avec les paramètres expérimentaux.

A1-2-4) Évolution d'un système fermé vers son état d'équilibre

À partir des notions macroscopiques vues précédemment, nous allons voir brièvement ce qu'on peut dire de l'évolution d'un système chimique vers l'équilibre. Nous nous intéressons à l'évolution d'un système à température et pression constantes, siège d'une transformation chimique représentée par une unique équation chimique. En fin de transformation, si toutes les espèces chimiques sont encore présentes, le système est en équilibre puisqu'il n'y a plus d'évolution temporelle. Le principe de l'équilibre détaillé (Scacchi, 2001) ou principe du bilan détaillé (Vidal et Lemarchand, 1988) dit qu'à l'équilibre thermodynamique, processus direct et inverse se déroulent à la même vitesse, et tout couple de processus élémentaires direct et inverse intervenant dans le mécanisme global a une vitesse nette nulle. À l'équilibre thermodynamique la concentration de tout constituant B_i est constante. La somme des vitesses de formation (tenant compte des différents processus élémentaires où il est impliqué) est donc égale à la somme des vitesses de disparition (Scacchi, 2001). On parle alors d'équilibre dynamique, puisqu'il ne s'accompagne pas d'un arrêt des processus réactionnels mais simplement d'une égalité des vitesses des processus inverses. Scacchi (2001) signale que,

indépendamment de toute loi de vitesse dans le cas de systèmes homogènes, lorsqu'il y a équilibre chimique, la vitesse de la réaction directe est toujours égale à la vitesse de la réaction inverse.

La vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse peuvent être définies à partir des avancements respectifs mais ils ne sont pas mesurables ; en effet on n'accède expérimentalement qu'à leur différence ce qu'on appelle traditionnellement l'avancement de réaction (pour le couple de réactions inverses). Ces vitesses ne sont déterminables que si chacun des processus inverses a lieu en l'absence de l'autre, ce qui peut se concevoir à l'instant initial, pour un avancement tendant vers zéro, lorsqu'on part d'une composition initiale ne comportant que les « réactifs », ou que les « produits ». À des instants ultérieurs, les deux réactions inverses se produisent et en mesurant la concentration d'une espèce au cours du temps on ne peut qu'en déduire un comportement « global » dû aux deux processus inverses. De ce fait, à un instant quelconque on n'accède expérimentalement qu'à la vitesse de la transformation ou vitesse nette de réaction qui est la différence entre les deux vitesses précédemment évoquées.

On préfère alors utiliser la définition mettant en jeu les concentrations des espèces. Considérons un système homogène évoluant selon l'équation $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$. La

vitesse de la réaction directe peut s'écrire $v_1 = -\frac{d[A]}{\alpha dt} = \frac{d[C]}{\gamma dt}$ si elle se produit seule

ce qui serait le cas si l'on éliminait les produits au fur et à mesure de leur formation (Laffitte et Rouquérol, 1990). La vitesse de la réaction inverse est définie par

$v_{-1} = \frac{d[A]}{\alpha dt} = -\frac{d[C]}{\gamma dt}$ également dans le cas où elle se produirait seule. Dans le cas

d'une évolution du système dans le sens direct, la concentration des réactifs diminue

ce que l'on traduit de la façon suivante $\frac{d[A]}{\alpha dt} = v_{-1} - v_1 < 0$ et l'on définit la vitesse

nette de réaction selon $v = v_1 - v_{-1} > 0$. Ce qui conduit à une vitesse nette de réaction nulle à l'équilibre chimique et à l'égalité des vitesses des réactions inverses.

Dans le cas particulier où la réaction directe et la réaction inverse sont des processus élémentaires ou bien obéissent à la loi de Van't Hoff³⁰, les vitesses

³⁰ Les ordres partiels sont égaux aux nombres stœchiométriques.

s'écrivent $v_1 = k_1[A]^\alpha.[B]^\beta$ et $v_{-1} = k_{-1}[C]^\gamma.[D]^\delta$. À l'équilibre chimique $Q_{r,eq} = K$ et $v_1 = v_{-1}$ ce qui conduit à $k_1[A]_{eq}^\alpha[B]_{eq}^\beta = k_{-1}[C]_{eq}^\gamma[D]_{eq}^\delta$ d'où l'on déduit $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

A1-2-5) Du registre théorique au registre des modèles

Nous venons d'évoquer la composition du registre théorique concernant la cinétique chimique. À la différence de la thermodynamique, il n'y a pas de théorie globale, et nous avons envisagé à titre d'exemple deux théories de vitesse. Dans le schéma récapitulatif (figure 7), cela se traduit par le fait que les bulles qui regroupent les principaux éléments des différentes théories et modèles ne se succèdent pas de façon linéaire, au contraire de la thermodynamique. Tous les modèles ou théories évoqués ne sont pas nécessairement une simplification les uns des autres. D'un niveau à un autre, on précise le champ d'application sur la flèche reliant les deux niveaux.

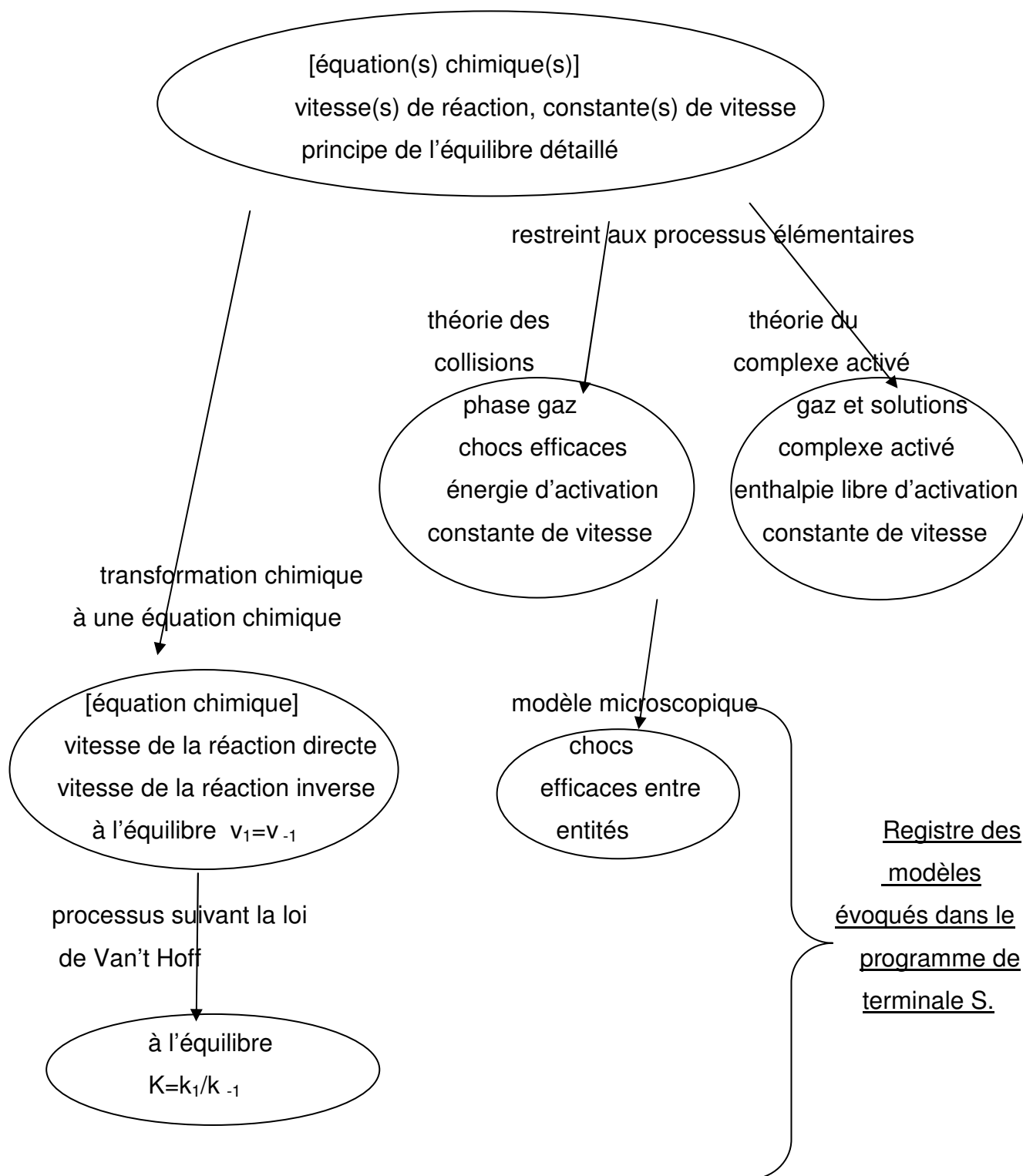
Dans le cas du passage de la théorie des collisions au modèle microscopique, la flèche n'est pas légendée puisque le champ d'application reste celui des processus élémentaires. Cependant, il ne s'agit pas de phénomènes ayant lieu en phase gaz qui ne sont pas étudiés dans le programme de terminale. Ce modèle dont nous développons la présentation dans l'analyse du programme (cf chapitre 2) emprunte à la théorie des collisions pour l'idée de chocs efficaces et à la théorie du complexe activé pour son champ d'application.

Figure 7

Schéma récapitulatif : passage du registre théorique au registre des modèles dans l'approche cinétique

Registre théorique

restreint aux systèmes fermés, homogènes de volume constant



Annexe 2

Annexe au chapitre 3 : questionnaires passés aux élèves

Année 2003 : Questionnaire A

Toutes les expériences citées ont lieu à 25 °C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit la réaction chimique d'équation $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{B}^{-}_{(\text{aq})} = \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{BH}_{(\text{aq})}$ de constante d'équilibre $K = 0,10$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution d'acide propanoïque ($\text{AH}_{(\text{aq})}$);

solution de propanoate de sodium ($\text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$);

solution d'acide lactique ($\text{BH}_{(\text{aq})}$);

solution de lactate de sodium ($\text{B}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$).

On mélange simultanément dans un même bécher ces quatre solutions. À l'aide de mesures de pH, on constate que, après un certain temps, les concentrations des différentes espèces chimiques gardent une valeur constante différente de leur valeur initiale. Le volume de solution dans le bécher est égal à 100 mL.

Les mesures permettent d'établir le tableau suivant :

	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	$\text{B}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{BH}_{(\text{aq})}$
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	0,0500	0,100	0,0510	0,0350
Quantités de matière dans l'état final (mol)	0,0646	0,115	0,0364	0,0204

a) Quelle transformation chimique a eu lieu ?

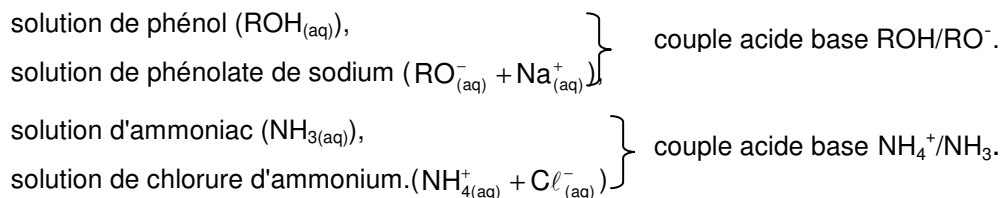
b) Cette transformation était-elle prévisible ? Expliquez votre réponse.

c) Comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ?

Question 2

Soit la réaction chimique d'équation $\text{RO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} = \text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})}$ de constante d'équilibre $K = 5,0$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :



A partir de ces solutions, on réalise différents mélanges de volume total égal à 100 mL.

On se demande si les concentrations des espèces chimiques dans chaque mélange vont changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans le premier mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{RO}^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

b) Dans le deuxième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{RO}^-) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^+) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte pas ROH.

c) Dans le troisième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{NH}_4^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte ni RO^- , ni NH_3 .

Année 2003 : Questionnaire B

Toutes les expériences citées ont lieu à 25 °C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit la réaction chimique d'équation $\text{RO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}^+_{4(\text{aq})} = \text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})}$ de constante d'équilibre $K = 5,0$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution de phénol ($\text{ROH}_{(\text{aq})}$), solution de phénolate de sodium ($\text{RO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$), solution d'ammoniac ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), solution de chlorure d'ammonium ($\text{NH}^+_{4(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

On mélange simultanément dans un même bécher ces quatre solutions. À l'aide de mesures de pH, on constate que, après un certain temps, les concentrations des différentes espèces chimiques gardent une valeur constante différente de leur valeur initiale. Le volume de solution dans le bécher est égal à 100 mL.

Les mesures permettent d'établir le tableau suivant :

	$\text{RO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{NH}^+_{4(\text{aq})}$	$\text{ROH}_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	0,070	0,095	0,050	0,070
Quantités de matière dans l'état final (mol)	0,033	0,058	0,087	0,11

a) Quelle transformation chimique a eu lieu ?

b) Cette transformation était-elle prévisible ? Expliquez votre réponse.

c) Comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ?

Question 2

Soit la réaction chimique d'équation $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes :

solution de sulfate de fer(II) ;

solution de sulfate de fer (III);

solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans un premier bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^{+})=5,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=4,8 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Ag})=1,2 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'ions Fe^{3+} . Le volume de la solution est égal à 100 mL.

b) Dans un deuxième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^{+})=3,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=2,8 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Ag})=4,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

c) Dans un troisième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^{+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'argent. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Année 2003 : Questionnaire C

Toutes les expériences citées ont lieu à 25 °C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit la réaction chimique d'équation $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}_{(aq)}^{+} = 2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et de constante d'équilibre $K=2,1 \cdot 10^{15}$

On met dans un même bécher un fil d'argent, un fil de cuivre (ils ne se touchent pas), 30 mL de solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,020 mol/L et 70 mL de solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à 0,010 mol/L de façon à recouvrir entièrement les fils. Les quantités de matière des espèces chimiques en présence au moment du mélange sont telles que $n(\text{Ag}^{+})=6,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Ag})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Cu}^{2+})=7,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Cu})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

On se demande s'il est possible d'observer un dépôt de cuivre sur le fil d'argent ou un dépôt d'argent sur le fil de cuivre.

A votre avis qu'observera-t-on ? Expliquez votre réponse

Question 2

Soit la réaction chimique d'équation $\text{Ag}_{(aq)}^{+} + \text{Fe}_{(aq)}^{2+} = \text{Ag}_{(s)} + \text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ de constante d'équilibre $K=3,2$.

On considère un litre de solution aqueuse qui recouvre un fil d'argent (système A). Cette solution contient du nitrate d'argent, du sulfate de fer(II) et du sulfate de fer(III). Des mesures permettent de déterminer la quantité des espèces suivantes : $n(\text{Ag}^{+})=6,02 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Fe}^{2+})=0,104$ mol, $n(\text{Fe}^{3+})=2,02 \cdot 10^{-2}$ mol et $n(\text{Ag})=1,01 \cdot 10^{-2}$ mol.

a) La composition de ce système n'évolue pas. Expliquez pourquoi.

b) Si on ajoute un autre fil d'argent à ce système, soit $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'argent, on obtient un système B. La composition du système B évolue-t-elle ? Expliquez votre réponse.

c) Si on ajoute $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ion argent (sous forme de nitrate d'argent) au système A sans variation du volume de la solution, on obtient un système C. La composition du système C évolue-t-elle ? Expliquez votre réponse.

Année 2004 : Questionnaire D

Toutes les expériences citées ont lieu à 25 °C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit l'équation chimique $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{B}^{-}_{(\text{aq})} = \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{BH}_{(\text{aq})}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,10$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution d'acide propanoïque ($\text{AH}_{(\text{aq})}$), solution de propanoate de sodium ($\text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$), solution d'acide lactique ($\text{BH}_{(\text{aq})}$), solution de lactate de sodium ($\text{B}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$).

On mélange simultanément dans un même bécher ces quatre solutions. A l'aide de mesures de pH, on constate que, après un certain temps, les concentrations des différentes espèces chimiques gardent une valeur constante différente de leur valeur initiale. Le volume de solution dans le bécher est égal à 100 mL.

Les mesures permettent d'établir le tableau suivant :

	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	$\text{B}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{BH}_{(\text{aq})}$
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	0,0500	0,100	0,0510	0,0350
Quantités de matière dans l'état final (mol)	0,0646	0,115	0,0364	0,0204

a) Le système chimique a subi une transformation acido-basique. Parmi les quatre propositions suivantes, laquelle vous paraît le mieux caractériser cette transformation chimique ? Cochez la case devant le numéro de la proposition que vous retenir.

- ☐ ① La transformation chimique qui a eu lieu est $\text{A}^{-} + \text{BH} = \text{AH} + \text{B}^{-}$.
- ☐ ② La transformation chimique qui a eu lieu est $\text{A}^{-} + \text{BH} \longrightarrow \text{AH} + \text{B}^{-}$.
- ☐ ③ La transformation chimique qui a eu lieu est une réaction acido-basique dans le sens inverse entre A^{-} et BH .
- ☐ ④ La transformation chimique a eu lieu dans le sens inverse de l'équation $\text{AH} + \text{B}^{-} = \text{A}^{-} + \text{BH}$.

b) Pouvez-vous justifier le sens dans lequel le système a évolué ?

c) Comment expliquez-vous que les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps ?

Question 2

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes :

solution de sulfate de fer(II) ;

solution de sulfate de fer (III);

solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans un premier bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=5,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=4,8 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Ag})=1,2 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'ions Fe^{3+} . Le volume de la solution est égal à 100 mL.

b) Dans un deuxième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=3,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=2,8 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Ag})=4,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

c) Dans un troisième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'argent. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Année 2004 : Questionnaire E

Question 1

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose de lames de plomb, de lames de cuivre, d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir de cela on réalise différents mélanges. Le volume de chacun des mélanges effectués vaut 100 mL. On se demande si la composition de chaque mélange change. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

a) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II) et 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

b) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

c) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb et une lame de cuivre, correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de chaque métal et qui ne se touchent pas.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

d) On plonge une lame de cuivre correspondant à environ 0,10 mol d'atomes dans 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

Question 2

Toutes les expériences citées ont lieu à 25°C et la constante d'équilibre est donnée à cette température.

Soit l'équation chimique $\text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{4(\text{aq})}^{+}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,20$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution de phénol ($\text{ROH}_{(\text{aq})}$), solution de phénolate de sodium ($\text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$), solution d'ammoniac ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), solution de chlorure d'ammonium. ($\text{NH}_{4(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$).

On mélange simultanément dans un même bécher ces quatre solutions. À l'aide de mesures de pH, on constate que, après un certain temps, les concentrations des différentes espèces chimiques gardent une valeur constante différente de leur valeur initiale. Le volume de solution dans le bécher est égal à 100 mL.

Les mesures permettent d'établir le tableau suivant :

	$\text{ROH}_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	$\text{RO}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{NH}_{4(\text{aq})}^{+}$
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	0,050	0,070	0,070	0,095
Quantités de matière dans l'état final (mol)	0,087	0,11	0,033	0,058

a) Le système chimique a subi une transformation acido-basique. Parmi les quatre propositions suivantes, laquelle vous paraît le mieux caractériser cette transformation chimique ? Cochez la case devant le numéro de la proposition que vous retenir.

- ☐ ① La transformation qui a eu lieu est $\text{RO}^{-} + \text{NH}_{4}^{+} = \text{ROH} + \text{NH}_{3}$.
- ☐ ② La transformation qui a eu lieu est $\text{RO}^{-} + \text{NH}_{4}^{+} \longrightarrow \text{ROH} + \text{NH}_{3}$.
- ☐ ③ La transformation qui a eu lieu est une réaction acido-basique dans le sens inverse entre RO^{-} et NH_{4}^{+} .
- ☐ ④ La transformation a eu lieu dans le sens inverse de l'équation $\text{ROH} + \text{NH}_{3} = \text{RO}^{-} + \text{NH}_{4}^{+}$.

b) Pouvez-vous justifier le sens dans lequel le système a évolué ?

c) Comment expliquez-vous que les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps ?

Année 2004 : Questionnaire F

Toutes les expériences citées ont lieu à 25°C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit l'équation chimique $2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}_{(aq)}^{+}$ de constante d'équilibre associée $K=4,7 \cdot 10^{-16}$

16

On met dans un même bécher un fil d'argent, un fil de cuivre (ils ne se touchent pas), 30 mL de solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,020 mol/L et 70 mL de solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à 0,010 mol/L de façon à recouvrir entièrement les fils. Les quantités de matière des espèces chimiques en présence au moment du mélange sont telles que $n(\text{Ag}^{+})=6,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Ag})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Cu}^{2+})=7,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Cu})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

On se demande s'il est possible d'observer un dépôt de cuivre sur le fil d'argent ou un dépôt d'argent sur le fil de cuivre.

A votre avis qu'observera-t-on ? Expliquez votre réponse

Question 2

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(aq)}^{+} + \text{Fe}_{(aq)}^{2+} = \text{Ag}_{(s)} + \text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On considère un litre de solution aqueuse qui recouvre un fil d'argent. Cette solution contient du nitrate d'argent, du sulfate de fer(II) et du sulfate de fer(III). Des mesures permettent de déterminer la quantité des espèces suivantes : $n(\text{Ag}^{+})=6,02 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Fe}^{2+})=0,104$ mol, $n(\text{Fe}^{3+})=2,02 \cdot 10^{-2}$ mol et $n(\text{Ag})=1,01 \cdot 10^{-2}$ mol.

On constate au bout d'une longue durée que la composition de ce système ne change pas. Expliquez pourquoi.

Question 3

Soit l'équation chimique $\text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{4(\text{aq})}^{+}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,20$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution de phénol ($\text{ROH}_{(\text{aq})}$), solution de phénolate de sodium ($\text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$), solution d'ammoniac ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), solution de chlorure d'ammonium. ($\text{NH}_{4(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$).

A partir de ces solutions, on réalise différents mélanges de volume total égal à 100 mL.

On se demande si les concentrations des espèces chimiques dans chaque mélange vont changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans le premier mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{RO}^{-}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^{+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

b) Dans le deuxième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{ROH}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^{+}) = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte pas RO^{-} .

c) Dans le troisième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{NH}_4^{+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte ni RO^{-} , ni NH_3 .

Année 2004 : Questionnaire G

Question 1

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose de lames de plomb, de lames de cuivre, d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir de cela on réalise différents mélanges. Le volume de chacun des mélanges effectués vaut 100 mL. On se demande si la composition de chaque mélange change. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

a) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II) et 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

b) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

c) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb et une lame de cuivre, correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de chaque métal et qui ne se touchent pas.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

d) On plonge une lame de cuivre correspondant à environ 0,10 mol d'atomes dans 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas savoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

Question 2

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes :

solution de sulfate de fer(II) ;

solution de sulfate de fer (III);

solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans un premier bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=5,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=4,8 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Ag})=1,2 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'ions Fe^{3+} . Le volume de la solution est égal à 100 mL.

b) Dans un deuxième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=3,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=2,8 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Ag})=4,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

c) Dans un troisième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'argent. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Année 2005 : Questionnaire H

Question 1

Soit l'équation chimique $\text{Pb}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Pb}_{(aq)}^{2+}$.

On dispose de lames de plomb, de lames de cuivre, d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution aqueuse de nitrate de plomb à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir de cela on réalise différents mélanges. Le volume de chacun des mélanges effectués vaut 100 mL. On se demande si la composition de chaque mélange change. Cochez la réponse qui vous convient dans chaque cas en l'expliquant.

a) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II) et 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas prévoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

b) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas prévoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

c) On mélange 50 mL de solution d'ions cuivre (II), 50 mL de solution d'ions plomb et on y plonge une lame de plomb et une lame de cuivre, correspondant à environ 0,10 mol d'atomes de chaque métal et qui ne se touchent pas.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas prévoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

d) On plonge une lame de cuivre correspondant à environ 0,10 mol d'atomes dans 50 mL de solution d'ions plomb.

La composition du mélange change-t-elle ?

☐ oui.

Comment ?

☐ non.

Pourquoi ?

☐ on ne peut pas prévoir. Pourquoi ?

Répondre ici :

Question 2

Soit l'équation chimique $AH_{(aq)} + B_{(aq)}^- = A_{(aq)}^- + BH_{(aq)}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,10$.

L'expérience décrite a lieu à 25 °C et la constante d'équilibre est donnée à cette température.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution d'acide propanoïque ($AH_{(aq)}$), solution de propanoate de sodium ($A_{(aq)}^- + Na_{(aq)}^+$), solution d'acide lactique ($BH_{(aq)}$), solution de lactate de sodium ($B_{(aq)}^- + Na_{(aq)}^+$).

On mélange simultanément dans un même bécher ces quatre solutions. À l'aide de mesures de pH, on constate que, après un certain temps, les concentrations des différentes espèces chimiques gardent une valeur constante différente de leur valeur initiale. Le volume de solution dans le bécher est égal à 100 mL.

Les mesures permettent d'établir le tableau suivant :

	$AH_{(aq)}$	$B_{(aq)}^-$	$A_{(aq)}^-$	$BH_{(aq)}$
Quantités de matière dans l'état initial (mol)	0,0500	0,100	0,0510	0,0350
Quantités de matière dans l'état final (mol)	0,0646	0,115	0,0364	0,0204

a) Le système chimique a subi une transformation acido-basique. Cette transformation était-elle prévisible ? Expliquez votre réponse.

b) Comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ?

Année 2005 : Questionnaire I

Toutes les expériences citées ont lieu à 25 °C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit l'équation chimique $\text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{4(\text{aq})}^{+}$ de constante d'équilibre associée $K = 0,20$.

On dispose des quatre solutions aqueuses suivantes :

solution de phénol ($\text{ROH}_{(\text{aq})}$), solution de phénolate de sodium ($\text{RO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$), solution d'ammoniac ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$), solution de chlorure d'ammonium. ($\text{NH}_{4(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$).

A partir de ces solutions, on réalise différents mélanges de volume total égal à 100 mL.

On se demande si les concentrations des espèces chimiques dans chaque mélange vont changer.

Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans le premier mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{RO}^{-}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^{+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

b) Dans le deuxième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{ROH}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{NH}_4^{+}) = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte pas d'ions RO^{-} .

c) Dans le troisième mélange, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{NH}_4^{+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{ROH}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Il ne comporte ni ions RO^{-} , ni molécules NH_3 .

Question 2

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On considère un litre de solution aqueuse qui recouvre un fil d'argent. Cette solution contient du nitrate d'argent, du sulfate de fer(II) et du sulfate de fer(III). Des mesures permettent de déterminer la quantité des espèces suivantes : $n(\text{Ag}^{+}) = 6,02 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Fe}^{2+}) = 0,104$ mol, $n(\text{Fe}^{3+}) = 2,02 \cdot 10^{-2}$ mol et $n(\text{Ag}) = 1,01 \cdot 10^{-2}$ mol.

On constate au bout d'une longue durée que la composition de ce système ne change pas. Expliquez pourquoi.

Année 2005 : Questionnaire J

Toutes les expériences citées ont lieu à 25°C et les constantes d'équilibre sont données à cette température.

Question 1

Soit l'équation chimique $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de constante d'équilibre associée $K=3,2$.

On dispose de fils d'argent et des trois solutions aqueuses suivantes : solution de sulfate de fer(II) ; solution de sulfate de fer (III) ; solution de nitrate d'argent.

A partir de cela, on réalise différents mélanges. On se demande si la composition de chacun va changer. Dites ce que vous prévoyez dans chaque cas et expliquez pourquoi.

a) Dans un premier bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=5,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=4,8 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Ag})=1,2 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'ions Fe^{3+} . Le volume de la solution est égal à 100 mL.

b) Dans un deuxième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=3,1 \cdot 10^{-3}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=2,8 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Ag})=4,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=2,8 \cdot 10^{-3}$ mol. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

c) Dans un troisième bécher, les espèces chimiques en présence initialement sont telles que $n(\text{Ag}^+)=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{2+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol; $n(\text{Fe}^{3+})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol. Il n'y a pas d'argent. Le volume de la solution est égal à 100 mL.

Question 2

Soit l'équation chimique $2\text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}_{(aq)}^{2+} = \text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}_{(aq)}^{+}$ de constante d'équilibre associée $K=4,7 \cdot 10^{-16}$

On met dans un même bécher un fil d'argent, un fil de cuivre (ils ne se touchent pas), 30 mL de solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,020 mol/L et 70 mL de solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) à 0,010 mol/L de façon à recouvrir entièrement les fils. Les quantités de matière des espèces chimiques en présence au moment du mélange sont telles que $n(\text{Ag}^{+})=6,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Ag})=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Cu}^{2+})=7,0 \cdot 10^{-4}$ mol, $n(\text{Cu})= 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

On se demande s'il est possible d'observer un dépôt de cuivre sur le fil d'argent ou un dépôt d'argent sur le fil de cuivre.

A votre avis qu'observera-t-on ? Expliquez votre réponse

Annexe 3

Annexe au chapitre 4 : « Erreurs » contenues dans les réponses d'élèves proposées aux enseignants

Dans la deuxième partie de l'entretien, six réponses d'élèves ont été présentées aux enseignants. Chaque réponse est présentée après un bref résumé et suivie d'une brève analyse des « erreurs » susceptibles d'être relevées par les enseignants.

La première **réponse R1** a été proposée par un élève à propos de la situation n°1, une équation chimique était donnée avec la constante d'équilibre associée, la composition du mélange initial en quantité de matière était précisée, 3 espèces sur les 4 figurant dans l'équation de réaction étaient présentes, on indiquait que la quatrième, un soluté « produit » (à droite dans l'équation chimique), était absente et on demandait de prévoir si la composition du mélange allait changer.

R1 : $Q_{ri} = \frac{1}{[Ag^+] \times [Fe^{2+}]} = 408,5$ $Q_{ri} > K$ La transformation se fait dans le sens inverse,

l'argent va donc disparaître et la quantité d'ions Ag^+ et Fe^{3+} va augmenter.

L'élève calcule le quotient de réaction dans l'état initial en commettant une erreur, il modifie l'expression du quotient, puisqu'il ne fait pas figurer la concentration du soluté absent (E3), ce qui le conduit à une valeur non nulle (la valeur attendue était zéro) supérieure à la constante d'équilibre ce qui l'amène à prévoir un sens d'évolution, le sens inverse, impossible à réaliser (E6), puisqu'il manque une espèce pour cela.

La deuxième **réponse R2** a été effectuée dans le cas de la situation n°2, une équation chimique était donnée avec la constante d'équilibre associée, la composition du mélange initial en quantité de matière était précisée, trois espèces sur les quatre figurant dans l'équation de réaction étaient présentes, on indiquait que la quatrième, un solide « produit » (à droite dans l'équation chimique), était absente et on demandait de prévoir si la composition du mélange allait changer. C'est la même équation que dans le cas précédent, la différence provient du fait que l'espèce absente, un « produit » est solide.

R2: $Q_{ri}=10$ $Q_{ri}>K$ évolution dans le sens inverse oxydation du fil d'argent.

L'élève calcule correctement le quotient de réaction dans l'état initial, le compare à la constante d'équilibre et prévoit que le système évolue dans le sens inverse, ce qui est impossible du fait de l'absence du solide (E6). Cette fois cette impossibilité ne provient pas de l'erreur de l'élève mais d'une limite du modèle, le critère d'évolution est mis en défaut (D4).

Les quatre réponses suivantes portent toutes sur le même sujet, expliquer pourquoi une transformation chimique s'arrête.

L'équation de réaction, la constante d'équilibre associée, la composition du mélange en quantité de matière dans l'état initial, dans l'état final sont données aux élèves. Les quatre espèces, des solutés, sont toutes présentes dans l'état initial et dans l'état final.

Dans la situation n°3, la question posée est « *comment expliqueriez-vous que la transformation cesse ?* », les réponses correspondant à cette situation sont R3 et R6. Dans la situation n°4, la question posée est « *comment expliquez-vous que les concentrations gardent une valeur constante après un certain temps ?* », les réponses correspondant à cette situation sont R4 et R5.

Réponse R3

R3 : *La transformation ne cesse pas, les mesures de pH donc les concentrations des différentes espèces chimiques gardent une valeur constante différente de leur valeur initiale car les deux réactions se font à la même vitesse. On est donc bien à l'état d'équilibre.*

Cette réponse, en niant la question posée (E12), révèle une difficulté à comprendre la distinction entre «transformation et réaction». La nature de ce qui est à l'équilibre n'est pas claire (E10) ce qui correspond à la difficulté D7, enfin il n'est pas prouvé que le système est à l'équilibre puisque l'élève n'a pas calculé le quotient de réaction dans l'état final pour montrer qu'il est égal à la constante d'équilibre (E7).

Réponse R4

R4 : *la transformation n'est pas totale mais en état d'équilibre. Dans cet état les transformations chimiques se produisent dans un sens et dans l'autre de l'équation écrite, à la même vitesse.*

Le mot transformation n'a pas le même sens dans les deux phrases qui composent cette citation. Dans la première phrase, le début est correct mais ce n'est pas « *la*

transformation [qui est] *en état d'équilibre* » mais le système (E10). Dans la phrase suivante il est clairement fait référence à l'équation chimique il s'agit donc de réactions chimiques inverses qui se produisent à la même vitesse et non pas de transformations comme l'écrit l'élève, nous notons une mauvaise utilisation des termes transformation et réaction (E11). L'état d'équilibre n'est pas prouvé puisque le quotient de réaction final n'est pas calculé (E7).

Réponse R5

R5 : *Après l'équilibre, la réaction se déroule dans les 2 sens. Au départ AH réagit avec B^- pour donner A^- et BH or à l'équilibre A^- réagit avec BH pour donner AH et B^- . La réaction n'évolue plus.*

Cette réponse comporte une première erreur la non simultanée des deux réactions inverses (E8) : elles ne sont pas nommées ainsi car il est question des « 2 sens de la réaction » mais à partir de l'explication avec les espèces chimiques on comprend que ce sont bien la réaction directe et la réaction inverse qui sont décrites ; avant que le système ne parvienne à l'équilibre il n'y a qu'une réaction, la réaction directe, ensuite à l'équilibre la réaction inverse a lieu également. La transformation présentée a eu lieu dans le sens inverse, ce que n'a pas remarqué l'élève, son raisonnement montre qu'il considère que l'évolution a eu lieu dans le sens direct (E2) soit le sens d'écriture de l'équation chimique. La dernière phrase de cette réponse affirme que « *la réaction n'évolue plus* » alors que c'est le système qui n'évolue plus (E10), les réactions continuent à avoir lieu. Enfin là encore il n'est pas prouvé que le système est dans l'état d'équilibre puisque le quotient de réaction final n'est pas calculé (E7).

Réponse R6

R6 : *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 restent constantes. 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.*

Dans cette réponse la réaction chimique est considérée comme un concept microscopique (E14), à tort³¹ puisque rien dans l'énoncé ne laisse entendre qu'il puisse être question de réactions élémentaires. Il est bien question de vitesse dans le sens direct et dans le sens inverse, mais la formulation utilisée « la » réaction, ne

³¹ Voir ce qui a été dit à ce propos dans le chapitre 2 et dans l'annexe 1.

permet pas de dire qu'il s'agit de deux processus simultanés (E9), cette formulation pourrait très bien correspondre à une conception pendulaire. Enfin comme dans les réponses précédentes, il n'est pas prouvé par le calcul du quotient de réaction dans l'état final que le système est à l'équilibre chimique (E7).

Tableau 70 : récapitulatif des erreurs repérées dans les réponses d'élèves proposées aux enseignants.

code	erreurs repérées dans des réponses d'élèves	Rattachées à	thème
E2	Le sens d'évolution est toujours le sens direct (R5)	D2	évol
E3	Omettre la concentration d'un soluté absent dans l'expression du quotient de réaction (R1)	D3	
E6	Sens d'évolution prévu irréalisable (R1-R2)	D4	
E7	Pas de calcul pour prouver l'état d'équilibre (R3-R4-R5-R6)	D5	Eq
E8	Réactions inverses successives (R5)	D6	
E9	« la » réaction au lieu des deux réactions inverses (R6)	D6	
E10	Mauvaise dénomination de ce qui est à l'équilibre (R3-R4-R5)	D7	
E11	Mauvaise utilisation des termes transformation et réaction (R4)	D8	Tr
E12	Nier l'arrêt de la transformation (R3)	D8	
E14	La réaction chimique considérée comme un concept microscopique (R6)	D9	

Annexe 4

Annexe au chapitre 4 : Caractéristiques des enseignants interrogés

enseignant	Date entretien	Ancienneté de service	particularité
P1 (F)	17/02/05	18 ans	
P2 (F)	2/03/05	17 ans	
P3 (F)	9/03/05	29 ans	
P4 (H)	16/03/05	27 ans	
P5 (H)	16/03/05	32 ans	
P6 (H)	22/03/05	5 ans	n'a pas enseigné l'ancien programme
P7 (H)	29/03/05	32 ans	
P8 (H)	29/03/05	30 ans	
P9 (F)	4/04/05	5 ans	n'a pas enseigné l'ancien programme
P10 (H)	5/04/05	24 ans	
P11 (F)	5/04/05	11 ans	n'a pas enseigné l'ancien programme
P12 (F)	5/04/05	11 ans	n'a pas enseigné l'ancien programme
P13 (H)	7/04/05	36 ans	
P14 (H)	7/04/05	31 ans	
P15 (H)	17/05/05	6 ans	n'a pas enseigné l'ancien programme, enseigne celui-ci pour la première année