

Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique : diagnostic, pistes et recommandations

Predicció de l'evolució espontània d'un sistema químic: diagnosi, pistes i recomanacions

Predicting the spontaneous evolution of a chemical system: diagnosis, hints and recommendations

Jean-Baptiste Rota / Académie de Normandie, France



résumé

Les conceptions erronées des élèves sur la prévision de l'évolution spontanée d'un système chimique et sur l'état d'équilibre chimique sont nombreuses. Ces fausses conceptions sont tenaces et handicapent les élèves jusqu'à un niveau avancé des études supérieures. Il est important de les connaître de manière à adapter son enseignement pour éviter de les créer et/ou de les alimenter. Deux problèmes principaux apparaissent : une mauvaise représentation du comportement de la matière dans un système en évolution et une « fossilisation » de l'équilibre chimique (Rota, 2021a, 2021b).

mots clés

Équilibre chimique, conceptions, spontanéité, réaction chimique.

resum

Hi ha moltes idees alternatives que tenen els estudiants sobre la predicció de l'evolució espontània d'un sistema químic i sobre l'estat d'equilibri químic. Aquestes idees alternatives són insistent i perjudiquen els estudiants fins i tot a un nivell avançat dels estudis superiors. És important conèixer-les per tal d'adaptar el seu ensenyament, evitar crear-les i/o reforçar-les. Apareixen dos problemes principals: una deficient representació del comportament de la matèria en un sistema en evolució i una fossilització de l'equilibri químic (Rota, 2021a, 2021b).

paraules clau

Equilibri químic, conceptions, espontaneïtat, reacció química.

abstract

There are many misconceptions students have about predicting the spontaneous evolution of a chemical system and about the state of chemical equilibrium. These misconceptions are tenacious and handicap students up to an advanced level of higher education. It is important to know them in order to adapt its teaching to avoid creating and/or feeding them. Two main problems appear: a misrepresentation of the behaviour of matter in an evolving system and a "fossilization" of the chemical equilibrium (Rota, 2021a, 2021b).

keywords

Chemical equilibrium, conceptions, spontaneity, chemical reaction.

1. Introduction

Quoi de plus spectaculaire que de voir la matière se transformer ? Que l'œil qui l'observe soit celui d'un enfant, d'un profane, ou d'un chimiste, la fascination est toujours réelle et le questionnement toujours le même : pourquoi ? Qu'ils convoquent la dimension spirituelle, symbolique, ésotérique ou rationnelle, c'est toujours le même objectif qui conduit les Hommes à penser la Nature : expliquer et prévoir.

C'est précisément cet exercice que propose, aux élèves ayant choisi la spécialité physique-chimie, la partie « Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique » du nouveau programme de terminale générale. Il s'agit de comprendre et modéliser les transformations chimiques, puis d'énoncer un critère permettant de prévoir si deux corps mis en contact préféreront s'ignorer ou réagir.

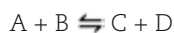
Enseigner les lois modernes qui régissent l'évolution spontanée d'un système chimique n'est pas seulement alimenter le jeune scientifique d'une loi supplémentaire à appliquer pour résoudre un exercice. Enseigner cette partie du programme conduit à immerger ses élèves dans l'un des plus importants concepts philosophiques de l'*Histoire de l'étude de la matière, de l'ésotérisme des alchimistes à la thermochimie* de Théophile de Donder (Guier, 1968), l'afinitat (Quilez, 2004), dont l'objectif est de prévoir la capacité de deux substances à réagir.

Enseigner la transformation chimique est d'une grande difficulté pour l'enseignant, car il lui faut faire naviguer ses élèves :
 – entre le monde macroscopique et le monde microscopique ;
 – entre le registre théorique (monde des modèles) et le registre empirique (observation des phénomènes) (Kermen, 2018).

Le risque d'installer des conceptions fausses chez les élèves ou d'en consolider d'autres, déjà existantes, est omniprésent.

2. Modélisation des transformations chimiques incomplètes

Soit une transformation non totale modélisée par l'équation de la réaction suivante :



La modélisation des transformations chimiques non totales peut faire appel à deux registres théoriques : le registre thermodynamique et le registre cinétique. Des études très complètes ont été proposées par Isabelle Kermen et Martine Méheut à la fin des années 2000 (Kermen et Méheut, 2008, 2009).

2.1. Modélisation associée au registre thermodynamique

On note $K(T)$ la constante d'équilibre associée à cette réaction. Le quotient de réaction associé à cette réaction est

$$Q_r = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \frac{a(C) \times a(D)}{a(A) \times a(B)}$$

– Si $Q_r < K(T)$ et si les espèces « de gauche » sont présentes, alors le système évolue spontanément dans le sens direct, c'est-à-dire le sens de consommation de A et B et de formation de C et D.

– Si $Q_r > K(T)$ et si les espèces « de droite » sont présentes, alors le système évolue spontanément dans le sens indirect, c'est-à-dire le sens de consommation de C et D et de formation de A et B.

– Quand $Q_r = K(T)$ le système chimique est à l'équilibre.

Le modèle thermodynamique permet d'avoir une approche prédictive de l'évolution spontanée du système.

2.2. Modélisations associées au registre cinétique

Deux niveaux de modélisation peuvent être associés au registre cinétique : le modèle cinétique macroscopique et le modèle cinétique microscopique.

Au niveau macroscopique, une transformation chimique est modélisée par deux réactions opposées. On définit ainsi v_1 la vitesse de la transformation dans le sens direct, et v_{-1} la vitesse de la transformation dans le sens indirect.

– Si $v_1 > v_{-1}$ alors la transformation se fait à l'échelle macroscopique dans le sens direct (« vers la droite »).

– Si $v_1 < v_{-1}$ alors la transformation se fait à l'échelle macroscopique dans le sens indirect (« vers la gauche »).

– Quand $v_1 = v_{-1}$ alors le système est à l'équilibre chimique.

Ce modèle ne présente pas de caractère prédictif, car on ne dispose pas de théorie générale permettant d'exprimer la vitesse d'une réaction (à l'échelle macroscopique) à l'aide de la simple lecture de l'équation de la réaction.

Le modèle cinétique microscopique explique la transformation macroscopique par des chocs entre des molécules se produisant lors d'actes élémentaires.

3. Conceptions initiales fausses et difficultés potentielles des élèves

Sans avoir un objectif d'exhaustivité, on expose dans cette partie quelques conceptions initiales fausses des élèves, et quelques difficultés potentielles que ces derniers peuvent rencontrer pour prévoir l'évolution spontanée des systèmes chimiques d'une part, et appréhender la notion de l'équilibre chimique d'autre part.

3.1. La difficulté d'un changement conceptuel majeur

En classe de première (primer de batxillerat), les élèves découvrent l'existence de réactions non totales, mais leur étude reste très modeste. L'objectif principal du programme de première générale est d'introduire la notion d'*avancement*, et pour cela travailler sur des transformations totales permet de ne pas cumuler les difficultés. Un élève de première est donc majoritairement confronté à des transformations totales.

Étudier en terminale (segon de batxillerat) les transformations incomplètes et la notion d'équilibre chimique constitue donc un bouleversement conceptuel majeur (Van Driel *et al.*, 1998). On peut identifier à ce stade deux conceptions initiales fausses contre lesquelles il convient de lutter.

– Les élèves pensent souvent « qu'une transformation chimique est nécessairement totale ». La déconstruction de cette fausse conception est initiée dès la première, mais doit être poursuivie en terminale.

– Ils pensent aussi généralement « qu'une transformation chimique ne peut se faire que dans un sens ». A fortiori, dans le cas où l'équation de la réaction est donnée, le système évolue nécessairement « vers la droite » (sens naturel de l'écriture).

La difficulté principale pour l'élève est certainement d'envisager qu'une transformation chimique, modélisée par une équation de réaction écrite et lue de gauche à droite, puisse se faire dans les deux sens. Les notions de réactifs et de produits ne sont alors plus liées à une position géographique de part et d'autre du signe \rightleftharpoons de l'équation de réaction, mais dépendent du sens dans lequel le système s'apprête à évoluer.

Après avoir accepté qu'un système, siège d'une transformation chimique, puisse évoluer dans les deux sens, il faut ensuite comprendre que ces deux évolutions sont simultanées.

Ainsi, deux systèmes de même composition initiale peuvent, suivant les conditions extérieures (comme la température par exemple), évoluer dans deux sens opposés. Par exemple, une solution saturée peut, dans le cas où la dissolution du solide est endothermique, voir sa quantité de solide augmenter si on abaisse la température, et diminuer (jusqu'à aller à la dissolution complète de ce dernier) quand la température augmente.

3.2. L'évolution pendulaire et l'écueil de l'analogie mécanique (et de l'analogie hydraulique)

Après avoir accepté qu'un système, siège d'une transformation chimique, puisse évoluer dans les deux sens, il faut ensuite comprendre que ces deux évolutions sont simultanées. Il ne s'agit pas donc d'une succession d'oscillations, d'évolutions dans un sens puis dans l'autre pour converger vers un état d'équilibre, à la manière d'un oscillateur amorti en régime pseudo-périodique. Cette fausse conception vient naturellement des élèves ayant accepté que l'évolution puisse se faire dans les deux sens (Hameed, Hackling et Garnett, 1993) et peut également être créée ou confortée par des choix pédagogiques malheureux. Il convient donc d'y être attentif dans la construction de ses activités.

3.3. L'équilibre pollué par le sens commun

« L'équilibre chimique c'est le moment où plus rien ne se passe ». Voilà l'une des conceptions erronées les plus tenaces que l'on rencontre chez les élèves et les étudiants (Kermen 2018 ; Giorodetsky et Gussarsky, 1986 ; Stavridou et Solomonidou, 2000). À l'équilibre chimique, il est vrai que les quantités de matière en présence n'évoluent plus dans le temps. En revanche, à l'échelle microscopique la matière réagit encore intensément puisque l'équilibre est le fait de deux transformations opposées s'effectuant à la même vitesse. Ce dernier point est souvent mal connu des élèves et des étudiants, et on assiste à une « fossilisation » de l'équilibre chimique. Loin d'être anecdotique, on montrera par la suite que cette fossilisation est génératrice d'un grand nombre d'erreurs lors de la résolution de problèmes et d'exercices. L'origine vient d'une analogie excessive avec l'équilibre mécanique. Le caractère dynamique de l'équilibre chimique va en effet à l'encontre de la représentation statique, influencée par l'équilibre mécanique, que le sens commun peut amener à faire.

On trouve également d'autres visions altérées de l'équilibre chimique, elles aussi issues du « bon sens ».

– Des élèves pensent que « l'équilibre chimique correspond au moment où les réactifs et les produits sont présents aux mêmes concentrations » (Tyson, Treagust et Bucat, 1999). À l'image d'une balance de Roberval, le système s'équilibrerait avec des réactifs et des produits, comme des « masses » s'adaptant pour mettre les deux plateaux à la même hauteur (Maskill et Cachapuz, 1989).

– D'autres voient l'équilibre comme « le moment où les

réactifs sont mis dans les proportions stoechiométriques » (Stavridou et Solomonidou, 2000). L'esprit se trouve alors rassuré, car le système est repu puisque l'expérimentateur lui a fourni tout ce qu'il lui faut.

Construire une image fidèle de l'équilibre chimique chez les élèves est donc une tâche difficile, car on comprend que cette notion se heurte au sens commun et aux représentations naturelles que l'on peut avoir. Il faut donc prendre du temps pour le faire sans sous-estimer la part d'abstraction que cela demande et les difficultés inhérentes.

Transmettre le caractère dynamique de l'équilibre chimique est un véritable challenge pour les enseignants.

3.4. Deux réactions en une

L'élève a déjà été bien malmené et mis dans un certain confort intellectuel. Il convient de lui donner le coup de grâce. Lorsqu'on écrit une équation de réaction modélisant une transformation chimique réalisée à l'échelle macroscopique, on écrit en réalité deux réactions se produisant en sens inverse. Cette écriture contient donc de l'implicite et contribue à augmenter la difficulté (Kerment et Méheut, 2004). Cet implicite est alors caché dans le signe \rightleftharpoons qui sépare réactifs et produits. Moins engageant en termes de modélisation que les flèches simples ou doubles, cela n'est toutefois certainement pas innocent dans le processus de fossilisation de l'équilibre mentionné plus haut.

3.5. Le principe du travail minimum

On peut enfin mentionner une dernière fausse conception, très implicite, mais pernicieuse. Dans le cas où l'équation bilan n'est pas donnée, une idée fréquente

est que le système évolue dans le sens qui conduit à augmenter sa stabilité (au sens énergétique), ce qui revient à considérer, avec des termes plus scientifiques, que les systèmes évoluent spontanément dans le sens exothermique des transformations. Même s'il n'est pas explicitement formulé de la sorte par les élèves, l'expérience montre que ce type de raisonnement, fondé uniquement sur l'enthalpie et excluant les effets entropiques, est implicitement présent jusqu'à tard dans les parcours universitaires. Elle n'est, à bien y réfléchir, pas honteuse puisque qu'à la fin du XIXe siècle Marcellin Berthelot l'avait théorisée dans son *Principe du travail maximum* qu'il formulait en ces termes : « *tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur* ». On sait aujourd'hui, depuis les travaux de Théophile de Donder, que le critère d'évolution spontanée est lié à l'affinité A , liée à l'entropie créée, et pouvant s'écrire : $Ad\xi > 0$.

4. Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique

La prévision du sens d'évolution spontanée d'un système chimique et de son état final (d'équilibre ou non) est un enseignement à hauts risques, car les conceptions fausses des élèves sur ces notions sont nombreuses, et des imprécisions ou des raccourcis faits par l'enseignant suffisent à les conforter ou à en créer des nouvelles.

Deux écueils majeurs ont été identifiés avec des conséquences particulièrement handicapantes :

- Une perception erronée des interactions entre les molécules présentes dans le système où se produit une transformation chimique, conduisant à adopter une représentation pendulaire de

l'évolution du système, ou à construire des représentations alternatives fausses comme l'égalité des quantités de réactifs et de produits à l'équilibre.

- Un double processus de « fossilisation » de l'équilibre chimique :

- la fossilisation de l'état d'équilibre avec une vision statique de ce dernier ;
- une fossilisation théorique où les élèves effacent le quotient de réaction pour raisonner exclusivement sur un objet théorique statique : la constante d'équilibre (qui est une simple valeur numérique) ou l'équation bilan.

On propose quelques pistes et recommandations pour aider les enseignants dans la conception de leurs séquences pédagogiques, afin de transmettre les notions associées à cette partie du programme de terminale générale sans alimenter les conceptions erronées citées précédemment.

5. Modéliser et construire une représentation des transformations chimiques non totales

Pour une transformation chimique modélisée par une équation de réaction $A + B \rightarrow C + D$, il se produit en réalité dans le milieu réactionnel, en continu, et simultanément deux réactions en sens opposé : $A + B \rightarrow C + D$ et $C + D \rightarrow A + B$.

Il en découle que le système chimique peut évoluer dans le sens direct (formation de C et de D) ou dans le sens indirect (formation de A et de B), suivant les conditions expérimentales extérieures, et pourvu que la matière nécessaire à une évolution donnée soit présente (Quílez, 2004). Un système avec une composition initiale donnée peut donc, selon les conditions de l'expérience, évoluer spontanément dans un sens ou dans l'autre.

L'état d'équilibre thermodynamique correspond à une situation où :

- la transformation est terminée à l'échelle macroscopique et est donc incomplète. Toutes les espèces intervenant dans l'équation de la réaction sont présentes, et leur quantité de matière n'évolue pas dans le temps.

- à l'échelle microscopique, les deux réactions opposées se poursuivent en continu et à la même vitesse. L'équilibre chimique est donc dynamique.

5.1 Exemple d'expérience permettant d'illustrer la réversibilité

Pour construire ces images chez les élèves, l'expérimentation et la représentation sont sans surprise des outils efficaces. Il faut choisir les expériences ou les simulations de manière à illustrer les points du paragraphe précédent, c'est-à-dire :

- montrer la réversibilité des transformations chimiques
- montrer le caractère dynamique de l'équilibre chimique

On présente un exemple d'expérience permettant d'illustrer la réversibilité (Burke, 1977) (Encadré 1).

La formation de l'ion complexe CuBr_4^{2-}

Étape 1 : dans deux erlenmeyers de 100 mL, placer 15 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration en quantité de matière égale à $0,17 \text{ mol L}^{-1}$.

Étape 2 : dans l'erlenmeyer A ajouter 5 mL d'une solution saturée de bromure de potassium et dans l'erlenmeyer B ajouter 5 mL d'eau distillée. On observe que l'erlenmeyer A devient vert.

Étape 3 : placer l'erlenmeyer A dans un bain de glace. On observe que l'erlenmeyer A retrouve la couleur bleu initiale.

Interprétation

L'équation de la réaction modélisant les transformations observées est la suivante :

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CuBr}_4^{2-}(\text{aq})$$

bleu incolore vert

Lorsqu'on ajoute des ions bromure à la solution initiale contenant les ions cuivre(II) le système évolue dans le sens direct formant ainsi le complexe $\text{CuBr}_4^{2-}(\text{aq})$. L'avancement à l'équilibre est suffisant pour que la solution prenne une coloration verte.

La réaction est endothermique. À basse température, l'équilibre est moins avancé. Lors du refroidissement, le système évolue dans le sens de la dissociation du complexe (sens indirect). La dissociation est suffisamment avancée pour que la solution prenne une coloration bleue.

Encadré 1. La formation de l'ion complexe CuBr_4^{2-} .

Pour illustrer le caractère dynamique de l'état d'équilibre chimique, on peut utiliser des simulations. On citera celle

proposée par le groupe PÉGASE dont le site Internet est hébergé par l'ENS (École normale supérieure) de Lyon : <http://pegase.ens-lyon.fr/enseigner/hors-niveau/nos-simulateurs>.

5.2. Une représentation à éviter (à proscrire ?)

On rencontre fréquemment des représentations utilisant l'analogie hydraulique ou mécanique pour imaginer l'évolution d'un système hors équilibre vers un état d'équilibre, ou pour symboliser l'état d'équilibre lui-même (Davou *et al.*, 2003). Des exemples de ces représentations sont donnés dans les figures 1 et 2.

Cette analogie permet d'illustrer le critère, un peu abstrait, qui consiste à comparer Q_r à $K(T)$ pour prévoir le sens d'évolution spontané d'un système, et à évaluer Q_r à $K(T)$ pour décrire l'équilibre. Il est vrai que si l'on ne considère que l'échelle macroscopique sans se soucier de la représentation microscopique, cette démarche peut paraître efficace.

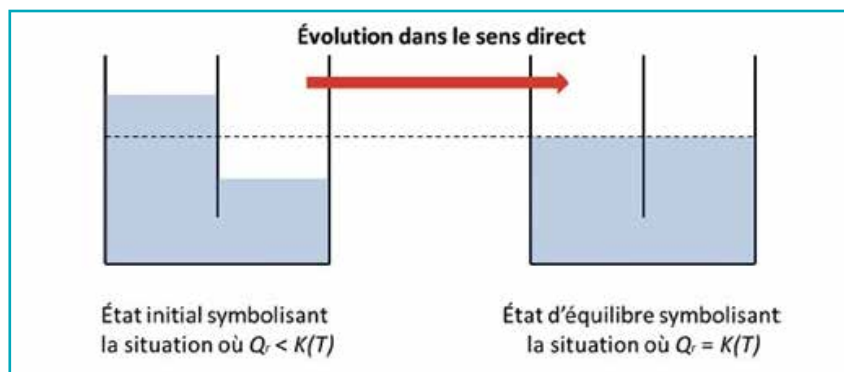


Figure 1. Analogie hydraulique.

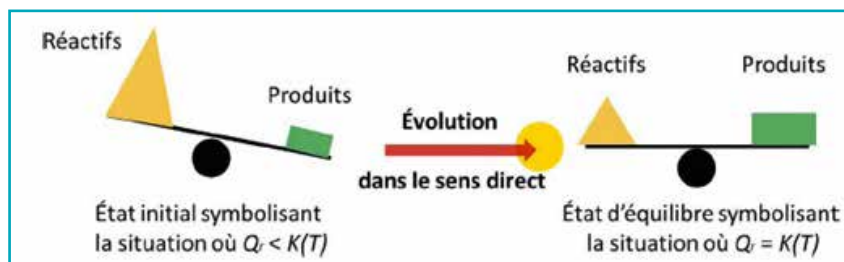


Figure 2. Analogie mécanique.

Cependant, ces analogies génèrent et/ou alimentent la conception erronée qui consiste à avoir une vision pendulaire de l'équilibre. Cela consiste à imaginer que la réaction se fait exclusivement dans le sens direct (ou exclusivement dans le sens indirect), ou éventuellement qu'il se produit un phénomène d'alternance et d'oscillations avant que le système ne se stabilise dans sa position d'équilibre. Les analogies hydraulique ou mécanique éloignent donc l'élève de l'idée des réactions opposées se produisant simultanément et en continu. De plus, dans ces analogies, la représentation que l'on a de l'équilibre est statique ce qui contribue à la « fossilisation » de l'équilibre chimique.

On peut tempérer un peu ce jugement sévère dans le cas de l'analogie hydraulique qui est moins mauvaise que l'analogie mécanique (balance de Roberval). En effet, dans la conduite qui relie les compartiments et assure l'équilibrage du niveau d'eau dans les bassins, il est vrai, à l'instar de l'équilibre chimique, que des flux continuent à exister dans les deux sens. Néanmoins, cette subtilité reste très implicite pour un élève de terminale qui ne sera pas en mesure de la recevoir, et pensera alors l'évolution comme un flux d'eau global d'un côté ou de l'autre, et imagera l'équilibre comme une situation statique. Pour ces raisons, on ne peut que recommander de ne pas faire appel à ces analogies.

6. Enseigner les critères d'évolution spontanée et d'équilibre liés au quotient de réaction

Pour traiter l'évolution spontanée des systèmes chimiques et la détermination de la composition du système à l'équilibre, le programme de terminale utilise les modèles issus du registre théorique thermodynamique. Le

critère fondé sur la comparaison du quotient de réaction Q_r à la constante $K(T)$ est issu du second principe de la thermodynamique. Ce critère est abstrait et son utilisation demande malgré tout une certaine technicité dans le calcul de Q_r . Les élèves peinent ainsi à y mettre du sens. Pour contourner les difficultés qu'ils rencontrent, ils construisent alors des raisonnements alternatifs fondés sur l'intuition, le bon sens, ou sur l'application partielle et approximative de ce critère. On a ainsi montré que les élèves font appel fréquemment à deux raisonnements palliatifs, de dernier recours, mais malheureusement erronés.

Pour traiter l'évolution spontanée des systèmes chimiques et la détermination de la composition du système à l'équilibre, le programme de terminale utilise les modèles issus du registre théorique thermodynamique

– Un raisonnement portant uniquement sur l'équation de la réaction perçue comme un « interrupteur ». Le système évolue dès que l'ensemble des espèces situées du même côté du signe \rightleftharpoons sont en présence, et l'évolution se fait de manière à les consommer.

– Un raisonnement portant uniquement sur la valeur de la constante $K(T)$: si $K(T) > 1$ (ou « grande ») le système évolue dans le sens direct, et si $K(T) < 1$ (ou « petite ») le système évolue dans le sens indirect.

Ces deux raisonnements constituent ce que l'on peut

appeler une « fossilisation théorique » de l'équilibre qui consiste à transformer un critère dynamique en critères statiques. Le dynamisme mathématique apporté par l'inégalité contenue dans le critère issu du second principe de la thermodynamique est alors perdu au profit d'objets « figés » tels qu'une valeur numérique ou une équation-bilan.

6.1. Revaloriser l'un, atténuer l'autre

L'une des raisons principales des raisonnements hâtifs faits en utilisant la constante $K(T)$ est la surexposition de l'état d'équilibre, et l'obsession à vouloir faire traiter aux élèves, dans chaque situation étudiée, l'état d'équilibre. Cela est d'ailleurs d'autant plus paradoxal que les applications intéressantes des systèmes chimiques s'observent souvent hors état d'équilibre. Une pile à l'équilibre est déchargée et donc peu utile ! Et on ne peut que plaindre un organisme vivant qui atteindrait l'équilibre chimique perdant alors son épithète.

On recommande donc de proposer des activités dans lesquelles :

- l'évolution du système chimique vers un état final (d'équilibre ou non) est toujours (ou le plus souvent possible) étudiée, de manière à utiliser le critère de comparaison de Q_r à $K(T)$;
- de ne pas systématiquement étudier l'équilibre et de proposer des activités dans lesquelles seule l'étude d'évolutions dynamiques est réalisée.

L'objectif est de revaloriser la part des tâches réalisées par les élèves sur l'évolution afin d'atténuer le tropisme de l'enseignement actuel qui a tendance à sur-étudier l'équilibre. L'objectif est d'insister sur Q_r pour qu'il ne s'efface pas au cours du temps au profit de $K(T)$.

6.2 Représenter pour faire vivre le critère de comparaison de Q_r à $K(T)$

Représenter l'évolution du quotient de réaction en fonction des quantités de matières (ou de l'avancement) permet d'insister sur le fait, qu'à température constante, $K(T)$ est une constante. Cela permet de bien matérialiser son indépendance à la composition du système. Q_r est donc traité comme une fonction de la composition du système (cadre du programme en terminale), dont on cherche l'abscisse pour égaler sa valeur à $K(T)$.

La représentation graphique permet de rendre concrète la comparaison de Q_r à $K(T)$. Cela est certes moins imagé que l'analogie hydraulique ou mécanique, mais rester dans le cadre d'un formalisme mathématique permet d'éviter les écueils des analogies mécaniques et hydrauliques présentés précédemment.

Exemple

La solubilisation du dioxyde de carbone dans l'eau

On étudie une boisson gazeuse. Quand la bouteille est fermée, la concentration en quantité de matière de $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans la bouteille fermée vaut $0,27 \text{ mol L}^{-1}$.

Le dioxyde de carbone peut se dissoudre dans l'eau. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante : $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq})$. La constante d'équilibre vaut à 298 K $K(298) = 4,5 \times 10^{-2}$. On représente l'évolution du quotient de réaction, calculé dans les conditions atmosphériques, en fonction de la concentration en quantité de matière de $\text{CO}_2(\text{g})$.

Questions

- 1) Expliquer le « pchttt » entendu à l'ouverture de la bouteille.
- 2) Choisir en justifiant la proposition parmi les trois suivantes :

Représenter l'évolution du quotient de réaction en fonction des quantités de matières (ou de l'avancement) permet d'insister sur le fait, qu'à température constante, $K(T)$ est une constante

a) Lorsque la bouteille est ouverte depuis une semaine et que l'on n'observe plus de bulles, la concentration en quantité de matière de dioxyde de carbone dissous dans la boisson vaut environ $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

b) Lorsque la bouteille est ouverte depuis une semaine et que l'on n'observe plus de bulles, la concentration en quantité de matière de dioxyde de carbone dissous dans la boisson est inférieure à $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

c) Lorsque la bouteille est ouverte depuis une semaine et que l'on n'observe plus de bulles,

la concentration en quantité de matière de dioxyde de carbone dissous dans la boisson est nulle.

Réponses

1) En exploitant le graphe on constate que si $\text{CO}_2(\text{aq}) = 0,27 \text{ mol L}^{-1}$ alors $Q_r > K(298)$. Si les espèces de droite sont présentes alors le système évolue dans le $K(298)$ sens indirect. On aura donc ici une évolution dans le sens de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$. La solution dégaze ce qui explique le « pchttt ».

2) Après une semaine, on peut considérer que le système est à l'équilibre. On a donc $Q_r = K(298)$. Donc $[\text{CO}_2(\text{aq})] \approx 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (réponse 2a).

7. Autres recommandations

– Ne jamais conduire de raisonnement sur la prévision de l'état final à partir de la constante d'équilibre $K(T)$ seule, et toujours l'associer au quotient de réaction Q_r . Cette recommandation est particulièrement importante lorsqu'on traite les titrages. En effet, il est courant de faire le raisonnement suivant : « $K(T) = 10^8 > 10^4$, donc la transformation est totale ». C'est l'origine principale des raisonnements faux conduits

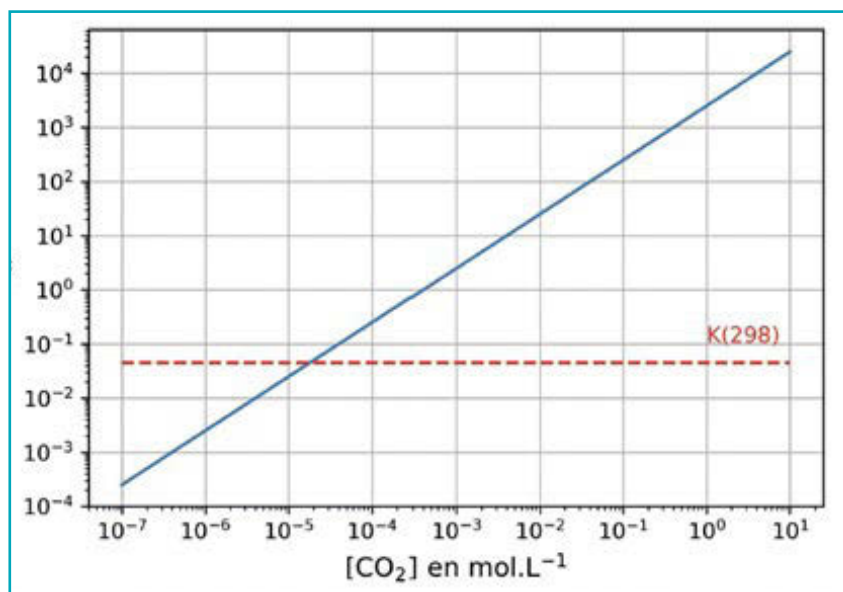


Figure 3. Évolution de Q_r en fonction $\text{CO}_2(\text{aq})$, on repère en pointillés rouges la valeur de $K(298)$.

Représenter l'évolution du quotient de réaction en fonction des quantités de matières (ou de l'avancement) permet d'insister sur le fait, qu'à température constante, $K(T)$ est une constante

par les étudiants jusqu'à tard dans les études supérieures qui consiste à ne raisonner que sur la valeur de $K(T)$. En terminale générale il faut donc s'interdire ce raccourci, car les élèves n'en sont qu'aux balbutiements sur ces notions. On propose donc :

« La valeur de $K(T)$ est très élevée, donc tant que des réactifs sont présents dans le milieu réactionnel en quantité mesurable, on a $Q_r < K(T)$, ce qui conduit à une conversion quasi complète des réactifs, et donc à une transformation quasi totale ».

Il est vrai que la justification qu'une réaction est une bonne réaction support de titrage est un peu plus lourde à mettre en place, mais les conséquences du raccourci fait usuellement sont telle qu'il est fondamental de s'abstenir de le faire.

– Éviter d'employer le terme « équilibre » pour désigner la transformation chimique étudiée ou pour désigner l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique. Ainsi, les phrases usuelles « on étudie l'équilibre $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ » ou « on écrit l'équilibre entre AH et B » ne doivent pas être dites par l'enseignant. En effet, l'équilibre chimique est un état particulier du système. Associer cette notion à une équation de réaction n'a

donc pas de sens. Cela ne peut que renforcer certaines des conceptions erronées présentées plus haut dans cet article.

– Toujours associer au critère $Q_r < K(T)$ la condition « si les espèces "de gauche" sont présentes » avant de conclure à l'évolution ou non dans le sens direct du système. De même, toujours associé au critère $Q_r > K(T)$ la condition « si les espèces "de droite" sont présentes » avant de conclure à l'évolution du système dans le sens indirect. En effet, cela permet de faire le passage entre le monde des modèles et le monde empirique pour éviter que l'élève ne conclue à une évolution du système alors que ce dernier ne le peut pas.

8. Conclusion

Pour enseigner la prévision de l'évolution spontanée des systèmes chimiques sans créer ou alimenter des conceptions erronées chez les élèves (ou le moins possible), deux points paraissent essentiels.

– Construire dès le début des apprentissages une représentation fidèle de ce qu'est une transformation chimique non totale et de ce qu'est l'état d'équilibre chimique.

– Éviter toute activité ou tout discours qui conduit à « fossiliser » l'équilibre que ce soit dans sa représentation mentale (vision statique de l'équilibre) ou dans son traitement théorique (raisonnement exclusivement sur la valeur numérique de la constante $K(T)$ ou raisonnement exclusivement porté sur l'équation de la réaction).

Plusieurs recommandations ont été proposées dans cet article pour aider les enseignants à transmettre ces notions. On propose un récapitulatif (Tableau 1).

L'outil informatique et l'écriture de programmes peuvent

présenter une vraie valeur ajoutée dans la transmission vertueuse de ces notions. Cependant, la manière de bâtir le code peut malheureusement aussi alimenter des conceptions fausses, et cela doit faire l'objet d'une réflexion au préalable lors de la construction de l'algorithme, à la lumière des recommandations faites dans cet article.

Et malgré toutes ces propositions, enseigner reste une activité humaine, faite par des femmes et des hommes qui font de leur mieux. Les maladroites existeront toujours, cet article a simplement été écrit, à partir d'une expérience de terrain, pour aider à les réduire.

Références

- BURKE, B. (1977). «Chemical Equilibrium». *Journal of Chemical Education*, vol. 54, n° 1, p. 29.
- DAVOUS, D.; DUMONT, M.; FÉORE, M. C.; FORT, L.; GLEIZE, R.; MAUHOURAT, M. B.; ZOBIRI, T.; JULLIEN, L. (2003). «Autour des notions d'évolution et d'équilibre : une analogie hydraulique», *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 97, n°850, pp. 61-69, janvier.
- GIÉ, H. (1968). «L'affinité chimique». *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 63, n° 508 (1), pp. 1-9, octobre.
- GORODETSKY, M.; GUSSARSKY, E. (1986). «Misconceptualization of the chemical equilibrium concept as revealed by different evaluation methods». *European Journal of Science Education*, vol. 8, n° 4, pp. 427-441.
- HAMEED, H.; HACKLING, M. W.; GARNETT, P. J. (1993). «Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy». *International Journal of Science Education*, vol. 15, n° 2, pp. 221-230.
- KERMEN, I.; MÉHEUT, M. (2004). «Évolution des systèmes chimiques et équilibres

Recommandations à mettre en place	Écueils à éviter
Utiliser des expériences visuelles ou des simulations pour illustrer la renversabilité des réactions, et construire une image dynamique de l'équilibre.	Ne pas utiliser l'analogie hydraulique ou l'analogie mécanique
Utiliser des représentations graphiques du critère de comparaison de Q_r à $K(T)$.	
Concevoir des activités dans lesquelles l'étude de situations hors équilibre et l'étude de l'évolution spontanée des systèmes	Ne pas surexposer les élèves à des situations où l'on étudie l'état d'équilibre chimique du système.
Toujours appliquer le critère de comparaison de Q_r à $K(T)$ sans faire le moindre raccourci.	Ne pas conduire de raisonnement uniquement sur la valeur de la constante d'équilibre $K(T)$ pour montrer qu'une transformation est totale ou qu'une réaction est quasi nulle.
	Ne pas désigner une transformation, une réaction, ou une équation de réaction par le terme «équilibre».
Toujours associer au critère de comparaison de Q_r à $K(T)$ une précaution sur la disponibilité de la matière avant de conclure à l'évolution (ou non) du système.	

Tableau 1. Récapitulatif de recommandations

- chimiques en terminale S». *Bulletin de l'Union de Professeurs de Physique et de Chimie*, vol. 98, n° 866, pp. 1145-1156, juillet-août-septembre.
- KERMEN, I.; MÉHEUT, M. (2008). «Expliquer l'arrêt de l'évolution d'un système chimique en terminale S - Première partie : analyse du programme». *Bulletin de l'Union de Professeurs de Physique et de Chimie*, vol. 102, n° 905, pp. 847-856, juin.
- KERMEN, I.; MÉHEUT, M. (2009). «Different models used to interpret chemical changes : analysis of a curriculum and its impact on French students' reasoning». *Chemistry Education Research and Practice*, vol. 10, pp. 24-34.
- KERMEN, I. (2018). *Enseigner l'évolution des systèmes chimiques au lycée : savoirs et modèles, raisonnements d'élèves, pratiques enseignantes*. Rennes : Presses Universitaires de Rennes.
- MASKILL, R.; CACHAPUZ, A. (1989). «Learning about the chemistry topic of equilibrium : the use of word association tests to detect developing conceptualizations», *International Journal of Science Education*, vol. 11, n°1, pp. 57-69.
- QUÍLEZ, J. (2004). «A historical approach to the development of chemical equilibrium through the evolution of the affinity concept: some educational suggestions». *Chemistry Education Research and Practice*, vol. 5, pp. 69-87.
- ROTA, J. B. (2021a). «Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique en terminale générale spécialité physique-chimie. Partie 1 : diagnostic». *Le Bup*, vol. 115, pp. 779-791.
- ROTA, J. B. (2021b). «Prévoir l'évolution spontanée d'un système chimique en terminale générale spécialité physique-chimie. Partie 2 : pistes et recommandations». *Le Bup*, vol. 115, pp. 877- 886.
- STAVRIDOU, H.; SOLOMONIDOU, C. (2000). «Représentations et conceptions des élèves grecs par rapport au concept d'équilibre chimique», *Didaskalia*, vol 16, pp. 107-134.
- TYSON, L.; TREGUST, D. F.; BUCAT, R. B. (1999). «The complexity of teaching and learning chemical equilibrium». *Journal of Chemical Education*, vol. 76, pp. 554-558.
- VAN DRIEL, J. H.; DE VOS, W.; VERLOOP, N.; DEKKERS, H. (1998). «Developing secondary students' conceptions of chemical reactions: the introduction of chemical equilibrium». *International Journal of Science Education*, vol. 20, n° 4, pp. 379-392.



Jean-Baptiste Rota

Docteur dans les Sciences de l'École Normale Supérieure de Lyon (2010). Professeur de chimie en Classes Préparatoires aux Grandes Écoles (2010-2023). Il est actuellement inspecteur d'académie et directeur académique adjoint des services de l'éducation nationale dans le département de la Seine-Maritime.
CÉ : jean-baptiste.rota@ac-normandie.fr