

LA DUALITÉ MICROSCOPIQUE-MACROSCOPIQUE UN OBSTACLE SOUS-JACENT AUX DIFFICULTÉS EN CHIMIE DANS L'ENSEIGNEMENT UNIVERSITAIRE

Roger Barlet
Dominique Plouin

Divers obstacles observés lors de l'enseignement à l'université montrent la persistance de conceptions issues du "sens commun" et l'absence de "conscience microscopique" face aux phénomènes observables à l'échelle macroscopique.

Ces obstacles liés à la dualité microscopique-macroscopique sont développés ici dans quatre champs spécifiques à la chimie :

- *les mécanismes réactionnels en chimie organique à entrée dominante microscopique ;*
- *la stéréoisométrie à entrée à la fois microscopique et macroscopique ;*
- *le conflit entre stabilité et réactivité des espèces chimiques qui dépend des situations expérimentales ;*
- *l'antagonisme entre la pression et le volume des gaz qui ne sont pas régis par les mêmes lois d'additivité.*

La prise en compte de ces obstacles nécessite un enseignement plus intégré basé sur un réel rapport dialectique entre les aspects microscopiques et phénoménologiques. Diverses propositions didactiques sont faites en ce sens.

L'apprentissage en chimie présente une double entrée assez spécifique :

- une entrée qualitative et modélisée, fondée sur la compréhension des faits expérimentaux et la conceptualisation nécessaire à leur interprétation ;
- une entrée quantitative, exploitant les mesures et les calculs liés aux phénomènes observés.

L'un d'entre nous propose la présentation, dans une revue de chimie, des risques didactiques liés à une approche trop algorithmique des phénomènes quantitatifs en thermochimie en premier cycle universitaire et montre que la réussite dans des exercices "calculatoires" n'est pas toujours gage de compréhension en profondeur (1).

Nous voudrions ici montrer que dans l'ensemble du cursus universitaire des obstacles caractéristiques et persistants, liés plutôt à l'approche "qualitative" et au "sens" des concepts en chimie, sont tout aussi lourds au plan de leurs conséquences didactiques.

(1) BARLET R., MASTROT G. (1997). "L'algorithmisation-refuge, un obstacle à la conceptualisation" soumis à l'*Actualité chimique*.

1. DIVERSITÉ ET PERSISTANCE DES OBSTACLES

1.1. Les différents obstacles

Nous reprendrons à notre compte la définition des obstacles, "noyau dur" des conceptions ou représentations des élèves, donnée par Jean-Pierre Astolfi et Brigitte Peterfalvi (2). Selon ces auteurs, à partir du double statut de la représentation (écart au savoir savant, fonctionnalité dans le système explicatif de l'élève), l'obstacle, à "caractère plus général et plus transversal, peut expliquer et stabiliser en profondeur" une ou plusieurs représentations.

obstacles
engendrés
par la dualité
et l'antagonisme
microscopique-
macroscopique

Ainsi, à notre sens, les conceptions bien connues comme le duo *agent-patient*, relatives à la réaction chimique (3), ou l'*unilatéralité réactif-produit*, à propos des équilibres chimiques (4), relèveront d'un même obstacle caractéristique de la chimie : l'antagonisme microscopique-macroscopique pour lequel nous proposons, par le présent article, d'apporter de nouveaux exemples.

Nous nous fonderons sur la classification des obstacles de Brousseau (5) et distinguerons les obstacles didactiques directement liés à l'acte d'enseignement, des autres obstacles qui peuvent précéder l'acte d'enseignement lui-même et dont il faut évidemment tenir un large compte dans l'enseignement :

- les obstacles épistémologiques, caractéristiques du développement de la discipline ;
- les obstacles ontogénétiques, liés au développement personnel de l'apprenant ;
- les obstacles culturels, liés à la vie sociale et à l'évolution de la société.

1.2. La modélisation microscopique, un obstacle épistémologique en chimie

Le développement de la chimie s'est finalement opéré, au fil de l'histoire, selon une double direction :

- l'identification et la caractérisation, par leurs propriétés, de milliers et aujourd'hui de millions d'espèces chimiques (on a franchi le cap des 15 millions en 1997) ;

-
- (2) ASTOLFI J.-P., PETERFALVI B. (1993). "Obstacles et construction de situations didactiques en sciences expérimentales". *Aster*, 16, p. 103-141.
- (3) SOLOMONIDOU C., STAVRIDOU H. (1994). "Les transformations des substances, enjeu de l'enseignement de la réaction chimique". *Aster*, 18, p. 75-95.
- (4) JOHNSTONE A., MACDONALD J., WEBB G. (1977). "Chemical equilibrium and its conceptual difficulties". *Education in chemistry*, 14, p. 169-171.
- (5) BROUSSEAU G. (1983). "Les obstacles épistémologiques et les problèmes en mathématiques". *Recherche en didactique des mathématiques*, vol. 4.2, p. 164-197.

- la structuration et la généralisation, permettant d'organiser cette diversité sur des bases structurales communes telles que les modèles de la liaison, les lois de la thermodynamique et de la cinétique, la stéréoisomérisation etc.

la chimie
s'est développée
une fois acceptée
la dualité espèces-
structures...

Si le premier aspect relève plutôt de la chimie moléculaire, le second aspect est inhérent aux études de chimie physique et cette dualité espèce-structure, qui caractérise également la biologie, peut être considérée comme une composante épistémologique de la discipline. Il suffit de se souvenir des débats qui ont occupé pratiquement tout le 19^{ème} siècle en France et qui ont opposé les "équivalentistes", plus préoccupés de nouveaux composés et de nouvelles synthèses (Berthelot, Ste Claire-Deville...) et les "atomistes", désireux de disposer de modèles structuraux explicatifs (Wurtz, Laurent...). Cette dualité, présente déjà en filigrane chez les penseurs grecs et les alchimistes, n'a pris un tour véritablement scientifique que très tardivement au 19^{ème} et au 20^{ème} siècle lors de la modélisation atomique et moléculaire.

... et la modélisation
microscopique
a permis une
rationalisation

Cette modélisation, que nous qualifierons de *modélisation microscopique*, caractérise aujourd'hui pleinement la discipline. C'est elle, en particulier, qui permet :

- d'identifier et de représenter les espèces ;
- de décrire et comprendre la chimiodiversité ;
- de favoriser la double "culture" du macroscopique et du microscopique ;
- d'éviter toute déconnexion entre bases structurales et propriétés des espèces.

Cette modélisation constitue un enjeu didactique reconnu au cœur de chacune des réformes intervenant dans l'enseignement secondaire. Pour éviter que cette modélisation ne se transforme en véritable obstacle, nombreux sont les auteurs qui prônent une approche macroscopique de la réaction chimique suivie d'un apprentissage liant macroscopique et microscopique (6) (7). C'est bien l'esprit des nouveaux programmes mis en place à partir de la rentrée 1993.

1.3. La nature simplificatrice de la transposition didactique

Les obstacles épistémologiques, internes à la discipline, ne peuvent être réellement repérés que si l'apprentissage a été suffisant pour permettre un véritable conflit cognitif. Ce conflit risque d'être évacué par un discours enseignant gommant difficultés et aspérités.

La centration très fréquente de l'enseignant sur la cohérence et la structure de son discours, plutôt que sur la nature et

(6) VOGELZELAND M.J. (1987). "Development of the concept of chemical substances : some thoughts and arguments". *Int. J. Sc. Educ.*, 9, 519-528.

(7) CARRETTO J., VIOVY R. (1994). "Relevé de quelques obstacles épistémologiques dans l'apprentissage du concept de réaction chimique". *Aster*, 18, p. 11-26.

la transposition didactique, peu centrée sur les difficultés d'apprentissage, source d'obstacles didactiques

les difficultés de l'apprentissage de l'élève, engendre ce risque de minimiser les difficultés de l'apprenant. Ce risque existe plus encore à l'université qu'au collège ou au lycée.

On peut cependant craindre qu'à l'université la nature "lissante" de la transposition didactique ne soit renforcée par la concomitance de plusieurs facteurs :

- forme de l'enseignement universitaire (cours magistral d'un côté, TD d'application de l'autre) ;
- proximité avec le savoir savant (nécessité de choix des résultats significatifs face à l'accroissement exponentiel des connaissances) ;
- enseignement de masse en premier cycle ;
- modelage de la transposition par le contrat didactique, explicite ou implicite, et la nature de l'évaluation (reproduction plutôt que résolution, saupoudrage plutôt qu'approfondissement, exercices et solutions-types plutôt qu'approche qualitative donnant sens et ordre de grandeur).

Dans ces conditions on ne peut exclure la création d'obstacles didactiques, liés à l'enseignement et renforçant les obstacles épistémologiques.

1.4. L'enseignement en premier cycle universitaire, un champ privilégié d'apparition des obstacles

la première année d'université, rupture plutôt que transition, favorable à l'expression d'obstacles divers...

De façon générale l'émergence des obstacles, révélés ou latents, ne peut qu'être favorisée par le contexte d'enseignement en DEUG. Il est en effet devenu banal de souligner l'hétérogénéité des étudiants arrivant à l'université, l'ampleur des difficultés qu'ils y éprouvent et les nombreuses situations d'échec qu'ils y rencontrent. Dans ce contexte, les éléments favorables à une large mise en évidence des obstacles sont nombreux :

- large échantillonnage de population scolaire et large éventail des performances de "pensée formelle" ;
- perte de repères psychologiques et affectifs pour beaucoup d'étudiants ;
- rupture lycée-université entraînant un changement de mode d'enseignement, de méthodes de travail et un moindre encadrement ;
- immersion brutale dans le travail plus personnalisé et plus autonome.

1.5. La persistance des obstacles en deuxième cycle

Par différents questionnaires nous avons mis en évidence, en DEUG, des difficultés et erreurs dans des domaines très variés : stéréochimie et effets électroniques en chimie organique, chimie des gaz et confrontation stabilité-réactivité en chimie physique.

... obstacles
persistants,
même à bac+4

Il est remarquable de constater, par passation de questionnaires identiques en second cycle, que ces erreurs et difficultés persistent très largement, quelquefois même sans atténuation très sensible.

Ce caractère persistant, à différents niveaux successifs d'enseignement, accrédite l'hypothèse de véritables obstacles, sous-jacents aux difficultés et erreurs aussi largement repérées.

1.6. Le champ d'expérimentation

Nous avons élaboré trois questionnaires (Stéréochimie, Gaz, Effets électroniques) qui ont été soumis dans les mêmes conditions à des étudiants de différents niveaux. Selon les cas, ces niveaux se répartissaient entre DEUG scientifique MIAS première année, DEUG scientifique SM première et deuxième année pour le premier cycle, licence et maîtrise de sciences physiques pour le second cycle.

Les étudiants de second cycle appartiennent à la filière de formation à l'enseignement (futurs professeurs de lycées et collèges pour l'essentiel avec quelques étudiants se destinant au professorat des écoles). Cette filière est une formation généraliste maintenant un équilibre entre la physique et la chimie. La passation des questionnaires dans cette filière nous a permis de recueillir des données dans une certaine continuité de formation, en évitant la spécialisation disciplinaire poussée des licences et maîtrises de recherche en chimie. Cette précaution méthodologique n'exclut pas l'intérêt qu'il y aurait, au vu de la persistance des obstacles, à interroger également les étudiants de telles licences et maîtrises.

Nos résultats relèvent d'une même source d'obstacle : la dualité microscopique-macroscopique, particulièrement typique de la chimie. Cet obstacle nous paraît présenter un double aspect épistémologique et didactique.

2. UN OBSTACLE ÉPISTÉMOLOGIQUE ET DIDACTIQUE : LA DUALITÉ MICROSCOPIQUE-MACROSCOPIQUE

2.1. Une dualité caractéristique de la chimie

les phénomènes
macroscopiques
s'expliquent par
leurs aspects
microscopiques :
il y a toujours
les deux niveaux
de description

Nous avons vu que la modélisation microscopique, associée à la dualité espèce-structure est une caractéristique épistémologique de la chimie.

Nous savons aussi que la chimie, science éminemment expérimentale, met au premier plan les phénomènes observables c'est-à-dire le niveau macroscopique. La résolution des problèmes et exercices de chimie liés à des descriptions ou des prévisions phénoménologiques s'exerce ainsi, le plus

souvent, à partir de ces observables macroscopiques (volume, concentration, pression etc.). Ces observables sont le résultat de réactions et d'interactions entre des nombres gigantesques d'entités moléculaires, atomiques ou ioniques, constituantes du niveau dit microscopique.

2.2. Un enjeu épistémologique

Cette dualité qui est aussi une complémentarité a été longue à atteindre son équilibre au 19^{ème} siècle lors de la lente émergence des bases structurales de la chimie. L'exemple du modèle gazeux et de la stéréoisomérie est à cet égard très édifiant.

Les "équivalentistes" ne s'intéressaient qu'aux résultats expérimentaux et pas du tout à la structure et à la modélisation. Leur démarche était typiquement macroscopique. À l'inverse, les atomistes cherchaient à confronter résultats expérimentaux et interprétations microscopiques mais il a fallu attendre Cannizzaro et sa définition de la molécule gazeuse diatomique pour que la théorie atomique puisse intégrer les résultats expérimentaux touchant les gaz.

La stéréochimie peut présenter une entrée macroscopique, liée au pouvoir rotatoire en particulier, et une entrée microscopique, à l'échelle moléculaire, lors de l'analyse tridimensionnelle des espèces. La première entrée est historiquement celle de Pasteur et de son tri binoculaire des cristaux de tartrate énantiomères. La seconde entrée est celle du "carbone tétraédrique" de Le Bel et Van't Hoff qui a permis d'interpréter le pouvoir rotatoire des composés actifs.

2.3. Un enjeu didactique

La compréhension profonde des phénomènes macroscopiques (et de leurs traductions symboliques ou mathématiques) passe nécessairement par des représentations correctes de leurs aspects microscopiques. Les enseignants se déplacent facilement, sans toujours l'indiquer, entre ces aspects macroscopiques et microscopiques comme nous avons déjà eu l'occasion de le souligner (8). Ces mêmes enseignants négligent ou sous-estiment souvent les capacités conceptuelles que cela demande aux lycéens ou aux étudiants (9) (10).

les deux niveaux de description sont nécessaires pour comprendre les phénomènes

-
- (8) BARLET R., PLOUIN D. (1994). "L'équation-bilan en chimie, un concept intégrateur source de difficultés persistantes". *Aster*, 18, p. 27-56.
- (9) BENZ-ZVI R., EYLON B., SILBERSTEIN J. (1988). "Theory, principles and laws". *Education in chemistry*, p. 89-92.
- (10) BENZ-ZVI R., EYLON B., SILBERSTEIN J. (1987). "Students visualisation of a chemical reaction". *Education in chemistry*, p. 117-120.

2.4. Étude de cette dualité

Nous avons mené l'analyse de cette dualité microscopique-macroscopique à l'université de Grenoble, pour plusieurs secteurs importants de l'enseignement de la chimie dans le champ d'expérimentation déjà mentionné. L'objectif était de vérifier, à travers tests, questionnaires et copies d'examen, dans quelle mesure cette bivalence était assumée par les étudiants sur le plan cognitif ou, au contraire, constituait de véritables obstacles.

Ces deux entrées nous paraissent en fait assez souvent décalées et peu mises en relation de façon explicite. Nous avons choisi de vérifier cette hypothèse.

3. LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE : UNE ENTRÉE MICROSCOPIQUE

3.1. Une situation didactique spécifique

approche
essentiellement
microscopique :
cas
des mécanismes
réactionnels en
chimie organique

L'introduction massive de l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique, au début des années 1960, faisant enfin passer l'enseignement d'une culture de la description à une culture de la rationalisation a typiquement fait naître de nouveaux obstacles.

Pour nous en tenir simplement à la dualité microscopique-macroscopique il est incontestable que la présentation classique des mécanismes se fait essentiellement à partir de la distribution électronique sur les entités isolées. L'enseignant fait traditionnellement au tableau une présentation et une lecture microscopiques, amenant à développer sur le substrat, séparé de son environnement, les aspects structuraux et électroniques avec l'objectif de localiser les charges partielles et les sites de réactivité, nucléophiles ou électrophiles.

Cette entrée par le microscopique privilégie la localisation des charges électroniques sur des sites précis de la molécule substrat. La symbolique des flèches, modélisant les transferts d'électrons (11), présente ainsi le risque de donner une vision duale de la réactivité où l'espèce-réactif choisit un seul substrat-cible en un lieu bien localisé et prévisible à l'avance.

le réactif sait
à l'avance
où il doit frapper

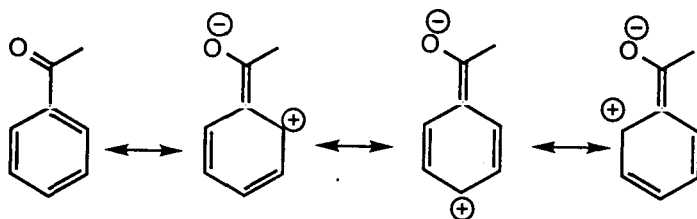
3.2. Exemples

- *Étude des règles d'orientation dans les substitutions électrophiles S_E*

Dans ces substitutions on considère, *a priori*, que l'électrophile E⁺ attaque un noyau aromatique nucléophile.

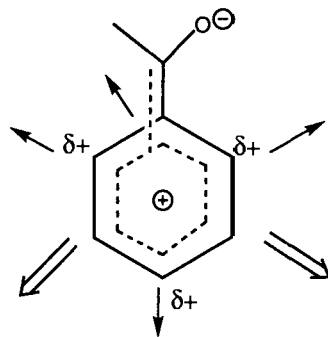
(11) ARNAUD P. (1971). "Pourquoi des flèches ? Fondement et utilité des mécanismes réactionnels en chimie organique". *Unichimie*, n° 3, p. 5-11.

Si on examine, par exemple, l'effet d'orientation du carbonyle, l'entrée strictement moléculaire permet d'écrire les formules limites suivantes :



on observe le "syndrome du réactif intelligent" qui reconnaît les points sensibles du substrat

Les étudiants arrivent ainsi à penser, très logiquement, qu'un électrophile E^+ n'attaquera que les sites nucléophiles ou moins électrophiles, c'est-à-dire les sites en *mé*ta à l'issue d'une sorte de *té*léguidage. On retrouve ici le caractère agent-patient mis en évidence dans la réaction chimique. Cette vision de la réactivité substrat-réactif débouche sur une véritable conception anthropomorphique, un "syndrome du réactif intelligent", qui sait à l'avance où il doit frapper, entraînant ainsi une sous-estimation des effets cinétiques et thermodynamiques et une méconnaissance du fait que tous les sites du substrat sont réactifs et que l'attaque de E^+ se fera de façon aveugle dans une grande diversité de chocs. La vision scientifique est que certains de ces chocs seront simplement plus efficaces (en particulier sur le cycle plutôt que sur O^-), sur la base d'une énergie d'activation suffisante et d'une stabilité thermodynamique différente des intermédiaires formés :

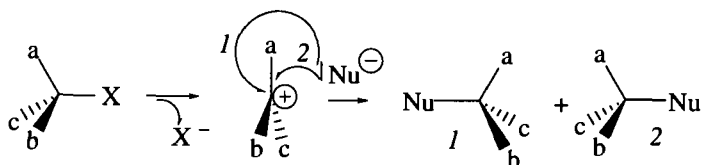


en fait la réaction entre E^+ et la molécule substrat aura lieu sur tous les sommets,

mais l'attaque des sommets en position *mé*ta, par rapport au carbonyle sera plus efficace (\Rightarrow).

• Étude de la stéréochimie dans les réactions de substitution nucléophile S_N1

Il est classique de présenter, dans le mécanisme S_N1 , la formation d'un carbocation intermédiaire indépendant (n'ayant plus d'interaction avec le groupe partant ou le solvant) pour justifier l'absence de stéréospécificité :



Dans ce schéma, le carbocation, formé dans une première étape, est alors attaqué avec la même probabilité sur ses deux faces et conduit au mélange en proportion rigoureusement égale de 1 et 2 (*racémisation*).

En fait, expérimentalement, ces cations sont rarement complètement séparés de leur anion X^- ou du solvant et leur grande diversité d'interactions microscopiques n'entraîne pas une racémisation totale mais un taux de rétention plus ou moins élevé (si le produit de départ était optiquement actif).

3.3. Les risques

On voit ainsi sur ces deux exemples que l'entrée microscopique dominante dans les mécanismes réactionnels peut conduire les étudiants à deux difficultés relevant du même obstacle :

- négliger l'aspect cinétique et thermodynamique (exemple de la S_E) ;
- rigidifier la pensée et favoriser les réponses toutes faites et dogmatiques (exemple de la S_N1).

Dans les deux cas la modélisation trop prédictive risque d'être mise en défaut par les résultats expérimentaux et cet écart entre la présentation du point de vue microscopique et les résultats macroscopiques constituera un obstacle important s'il ne donne pas lieu à la nécessaire dialectique modélisation-expérimentation dans une science expérimentale comme la chimie.

Nous avons pu repérer ces raisonnements, de façon massive, sur diverses copies d'examen en licence et maîtrise de sciences physiques et également lors d'oraux dans la même filière.

4. LA STÉRÉOCHIMIE : UNE ENTRÉE À LA FOIS MICROSCOPIQUE ET MACROSCOPIQUE

Nous avons déjà évoqué la double entrée macroscopique (pouvoir rotatoire) et microscopique (analyse moléculaire tridimensionnelle) de l'enseignement en stéréochimie. Nous pensons que cette double entrée est source d'obstacle. Nous avons choisi de vérifier cette hypothèse par un questionnaire-enquête (annexe I) soumis aux étudiants scientifiques de Grenoble lors de l'année universitaire 1996-1997.

la modélisation
trop prédictive
créée
de nouveaux
obstacles

approche
à la fois
microscopique
et macroscopique

4.1. Résultats du questionnaire

Ce questionnaire a été soumis à l'ensemble des étudiants de licence de sciences physiques = LSP (69 questionnaires recueillis) et à un groupe de DEUG 2^{ème} année section SM_b (sciences de la matière à orientation chimie, 19 questionnaires recueillis).

Nous nous limiterons, dans cette étude, à l'interprétation que font les étudiants, d'une part, de la projection de Newman qui représente la conformation précise d'une molécule et, d'autre part, du passage de ces conformations instantanées au niveau global macroscopique.

Il était proposé trois projections de Newman de quatre composés organiques, accompagnées de deux questions :

a) *Les trois conformations du composé sont-elles chirales ? Dans le cas où vous répondez oui, justifiez.*

b) *À l'échelle macroscopique, le composé se comporte-t-il comme un composé chiral ? Justifiez.*

des conformations
chirales
à l'activité
optique

Dans cette formulation, nous avons utilisé, à l'échelle microscopique comme à l'échelle macroscopique, le terme "chiral" pour bien faire sentir le changement d'échelle. Nous parlons alors, à l'échelle macroscopique, d'un composé "se comportant" comme un composé chiral (activité optique par exemple) bien que le terme chiral ne soit strictement valable que pour un objet ou une molécule unique et non pour une collection d'entités.

Les résultats généraux sont reportés dans le tableau suivant :

	Questions a						Question b	
	décalée (1)		éclipsée (2)		gauche/décalée (3)			
	oui	non	oui	non	oui	non	oui	non
(a)	10	(78)	9	(79)	(33)	55	4	(78)
(b)	9	(79)	13	(75)	(33)	55	7	(72)
(c)	45	(40)	34	(51)	(62)	23	30	(40)
(d)	(67)	16	(68)	18	(66)	17	(54)	16

(a) éthane

(b) 1,2-dichloroéthane

(c) (R, S) -2,3 - dichlorobutane

(d) (R, R) -2,3 - dichlorobutane

Les réponses exactes sont entre parenthèses,

les non-réponses ne sont pas comptabilisées dans le tableau.

Chaque question se rapporte volontairement aux deux états de description d'un composé.

- Les deux premières parties ont pour but de déterminer si les étudiants maîtrisent bien le concept de chiralité qui se rapporte à une molécule, dans une conformation donnée, et surtout comment ils expliquent qu'une forme gauche est toujours chirale.

- La troisième partie est posée pour savoir comment les étudiants interprètent le passage d'une molécule à un ensemble

les conformations
gauches toujours
chirales...

de molécules dans lequel chaque conformation est statistiquement présente avec son symétrique (éventuellement énantiomère s'il s'agit d'une conformation chirale, les conformations chirales formant alors, deux à deux, des mélanges racémiques).

Dans l'enseignement, cette dualité microscopique-macroscopique est peu abordée et on peut s'attendre à ce que les étudiants raisonnent sur la formule semi-développée pour déterminer le nombre de carbones asymétriques : par exemple, l'éthane, choisi ici malgré sa faible barrière d'énergie de rotation, ne présente pas de carbone asymétrique et sera donc, dans cette vision des choses, toujours achiral, quelle que soit sa conformation.

• **Cas de l'éthane (a) et du 1,2-dichloroéthane (b)**

Les résultats relatifs à ces deux composés sont identiques.

- Pour les conformations décalées ou éclipsées, toutes deux achirales (centre de symétrie pour les premières, plan de symétrie pour les secondes), les réponses sont très majoritairement exactes aussi bien en SM_b qu'en LSP.

- En revanche, pour les conformations gauches, qui sont chirales, près des 2/3 des étudiants fournissent une réponse inexacte (90 % en SM_b , 45 % en LSP).

- Les réponses à l'échelle macroscopique (il s'agit de composés non actifs) sont exactes à plus de 90 % mais les justifications données pour interpréter ce passage de conformations gauches chirales à un composé inactif, se comportant comme un composé achiral, sont incohérentes ou inexactes. En effet, outre le fait que plus de 65 % des étudiants justifient l'absence de chiralité par l'absence de carbones asymétriques pour les deux composés, on peut noter quelques arguments qui ne prennent en compte arbitrairement qu'une partie de la situation microscopique :

- . "l'éthane a, quelle que soit sa conformation, un plan de symétrie" ;
- . "la conformation la plus fréquente sera la plus stable, la forme décalée, qui est non chirale" ;
- . "il y a une majorité de molécules non chirales" ;
- . "il n'y a pas d'élément de symétrie, donc ce ne sera pas chiral".

• **Cas du (R, S)-2,3-dichlorobutane (c)**

Ce composé méso présente des taux de réponses justes, très voisins en LSP et SM_b .

- C'est la conformation décalée dans laquelle les groupes identiques ne sont pas en position antiparallèle, la seule chirale, qui présente, paradoxalement, le meilleur taux de bonnes réponses (73 %) devant la conformation éclipsée (60 %) et la conformation décalée dans laquelle les groupes identiques sont antiparallèles (47 %).

... peuvent
conduire
à un composé
inactif...

- Ces réponses sont cependant peu cohérentes et témoignent de sérieuses difficultés puisqu'on observe seulement 20 % de réponses exactes pour l'ensemble des trois conformations.

• **Cas du (R, R)-2,3-dichlorobutane (d)**

Les réponses pour ce composé chiral sont meilleures (près de 80 % de bonnes réponses pour les trois conformations, 60 % pour le passage au macroscopique) et voisines en LSP et SM_b.

... lorsqu'il n'y a pas antagonisme micro-macro

Il est vrai que c'est le seul composé pour lequel il n'y a pas décalage entre la prévision effectuée à partir d'un point de vue macroscopique (composé actif) et celle d'un point de vue microscopique (les trois conformations sont toutes les trois chirales).

4.2. Analyse de l'obstacle

Le passage de la situation microscopique à la situation macroscopique est très mal établi. Seule une faible minorité (de l'ordre de 10 %) fournit une interprétation cohérente dans le cas des trois premiers composés non chiraux : c'est la "compensation racémique" de chaque conformation chirale par une conformation énantiomère de même population qui justifie l'absence de "comportement chiral" au plan macroscopique.

Cette difficulté à mobiliser une interprétation scientifique et à affronter l'obstacle de la dualité microscopique-macroscopique nous paraît prendre trois formes, explicitées ci-après.

• **Attribution de propriétés macroscopiques à des entités microscopiques**

le passage d'un niveau de description à l'autre est source de difficultés

La notion de "carbone asymétrique" est utilisée par les étudiants comme une particularité de la molécule elle-même, mais cette notion est immédiatement transférée à l'échelle macroscopique. Les deux niveaux sont confondus.

- 25 étudiants (pour l'éthane) et 21 étudiants (pour le dichloroéthane) utilisent uniquement cette propriété microscopique d'absence de carbone asymétrique pour justifier que ces deux composés se comportent de façon "achirale" à l'échelle macroscopique mais sans faire intervenir la compensation des populations de conformères.

- 55 étudiants sur 88 affirment, à tort, que les deux conformations gauches de ces mêmes composés sont achirales par défaut de carbone asymétrique mais sans réellement considérer la réalité microscopique.

• **Méconnaissance de la libre rotation et des propriétés des conformères**

À l'échelle macroscopique, il existe pour les trois composés achiraux (a), (b) et (c) une infinité de conformations, les

confusion
des propriétés
microscopiques
et macroscopiques

unes chirales, les autres achirales, mais chaque forme chirale est présente dans le mélange avec son énantiomère (ensemble "racémique").

ignorance
d'une notion
essentielle :
la libre rotation...

Certaines explications des étudiants laissent penser qu'ils considèrent les formes comme figées et semblent ignorer que la libre rotation permet d'obtenir toutes les formes possibles ; parmi les justifications erronées, on peut relever :

- oui, l'éthane est chiral car "seule la conformation éclipsée est achirale, donc à l'échelle macroscopique on a beaucoup de molécules chirales" ;
- "cela dépend du pourcentage de molécules dans telle ou telle conformation" ;
- "la plupart du temps, la molécule d'éthane se trouve dans une conformation décalée et est achirale" ;
- "une partie des conformations ne sont pas chirales donc l'ensemble ne peut l'être".

• **Prise en compte exclusive
de certaines conformations**

... qui est
à l'origine
de conceptions

Pour justifier que l'éthane est achiral à l'échelle macroscopique, des étudiants ne considèrent que la forme décalée, car c'est la plus stable et donc la plus peuplée. Cet argument est fréquent dans le cas du 1,2-dichloroéthane :

- "le composé est achiral car il se trouve tout le temps en conformation décalée" ;
- "les représentations les plus présentes ne sont pas chirales".

5. LA STABILITÉ ET LA RÉACTIVITÉ DES ESPÈCES CHIMIQUES : UNE ENTRÉE MICROSCOPIQUE ET MACROSCOPIQUE

5.1. Chimie et pensée formelle

pour être bon
chimiste, il faut
avoir atteint
le stade formel
défini par Piaget

La plupart des concepts de la chimie, liés en particulier à la modélisation microscopique sont abstraits et nécessitent que les étudiants, pour maîtriser ces concepts, aient accédé au 4^{ème} stade du développement cognitif de Piaget, le stade formel (12) (13).

Les évaluations internationales convergent cependant pour affirmer que le nombre d'étudiants qui accèdent au stade opérationnel-formel, à l'entrée à l'université, a été longtemps

-
- (12) HERRON J.-D. (1975). "Piaget pour les chimistes : où on explique que les 'bons' étudiants ne peuvent pas comprendre". Traduction du *J. Chem. Ed.*, 3, p. 146-150.
- (13) TSAPARLIS G., GEORGALDOU A. (1993). "Improvement of chemistry teaching, using suggestions from developmental psychology". *Proceedings of 2nd European conference on research in chemical education (2nd ECRICE)*, Pisa, p. 345-350.

surestimé et qu'il n'excède par 50 % (12) (14) (15). Des résultats que nous avons observés par ailleurs à Grenoble (16) (17) sont cohérents avec ces évaluations.

- Les primoinscrits au DEUG présentent de sensibles différences de performances et la proportion d'accès au stade opérationnel-formel se situe entre 25 et 50 % sur la base de tests de pensée logique passés en 1991-1992 et 1992-1993.

- L'évolution de la pensée formelle se poursuit à l'université et il y a interaction positive entre la formation et la capacité formelle (observation faite sur des étudiants choisissant le DEUG en trois ans).

Les rapports entre la stabilité et la réactivité des espèces chimiques, qui nécessitent un degré d'abstraction élevée, nous paraissent requérir le stade de la pensée formelle et nous formulons l'hypothèse que le franchissement des obstacles inhérents à ces concepts est lié au développement psycho-cognitif des étudiants comme l'a déjà signalé Herron pour des concepts proches (12).

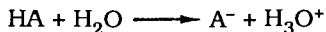
5.2. Stabilité et réactivité des espèces chimiques

Il convient de distinguer les espèces chimiques isolables, réactifs ou produits de réaction, et les espèces chimiques à faible durée de vie, c'est-à-dire les intermédiaires de réaction.

• Composés isolables

Dans le cas des composés isolables, les espèces les plus stables énergétiquement sont les moins réactives ; on peut alors opposer, au plan thermodynamique, stabilité et réactivité. Le cas des couples acido-basiques en solution aqueuse constitue un exemple typique.

- L'acide fort HA ($pK_a < 0$) est totalement dissocié, donc instable et très réactif avec l'eau ; inversement sa base conjuguée A^- , formée spontanément, est tellement stable qu'elle ne peut pas se recombinaison avec H_3O^+ (ni d'ailleurs avec H_2O) :



- L'acide faible ($0 < pK_a < 14$) l'est d'autant plus qu'il est stable et moins réactif, ce qui se traduit par un équilibre en

(14) STORK H. (1992). "Piaget's development psychology, a help in chemistry teaching". Conference, 1^{re} ECRICE, Montpellier, actes, vol. 1, p. 31-39

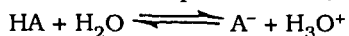
(15) INGLE R.B., SCHAYER M. (1971). "Conceptual demands in Nuffield O-level chemistry". *Education in chemistry*, 8, p. 182-183.

(16) MONTAGNÉ M. (1992). "Maîtrise de la pensée formelle par les étudiants de première année à l'Université. Conséquences didactiques". *Actes des séminaires du Laboratoire de Pédagogie Universitaire et de Didactique de la Chimie*, 1990-1991, p. 61-74.

(17) BARLET R., MONTAGNÉ M. "Évolution de la pensée formelle, la dynamique de la formation", en cours de rédaction.

stabilité
et réactivité
s'opposent :
composés
isolables

milieu aqueux ; plus cet acide est faible, plus sa base conjuguée est forte (moins stable et plus réactive) :



- L'acide très faible ($\text{p}K_a > 14$) est tellement stable qu'il ne réagit pas avec l'eau alors que sa base conjuguée, très forte, est totalement détruite dans l'eau.

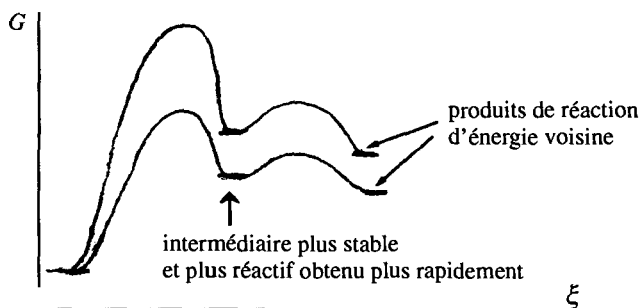
• Intermédiaires de réaction

Dans ce cas, où les espèces intermédiaires ne sont pas isolables, on se trouve dans une situation qui, le plus souvent, conduit à une convergence "apparente" entre stabilité et réactivité.

La formation des intermédiaires thermodynamiquement les plus stables est cinétiquement plus rapide que celle des intermédiaires les moins stables en raison d'une énergie d'activation plus faible.

Ces intermédiaires les plus stables (ou plutôt les moins instables) sont ceux qui réagissent le plus facilement (carbocation tertiaire par rapport à carbocation primaire dans une $\text{S}_{\text{N}}1$, radicaux tertiaires par rapport à radicaux primaires dans une substitution radicalaire S_{R}). Ils se forment en effet en bien plus grande quantité que les intermédiaires les moins stables. Finalement, à partir d'un même composé de départ, l'intermédiaire le plus stable est le plus réactif car dans un mécanisme compétitif, où plusieurs chemins thermodynamiques sont possibles, la voie la moins consommatrice en énergie sera favorisée.

stabilité
et réactivité
vont de pair :
intermédiaires
de réaction



Ainsi, dans le cas où il existe deux possibilités d'orientation en compétition, par exemple lors d'une addition électrophile (ou radicalaire) sur les alcènes, il se forme plus rapidement le carbocation (ou le radical) le plus substitué. C'est donc bien l'espèce la plus stable qui réagit le mieux : il y a convergence entre stabilité et réactivité.

5.3. Stabilité et mésomérie

La mésomérie (résonance entre formules limites) stabilise d'autant plus qu'elle fait intervenir des formules limites de

stabilité
et réactivité
compliquées
par la mésomérie

contribution voisine. Elle vient donc encore compliquer le rapport stabilité-réactivité précédent. La difficulté, là encore relevant d'un haut degré d'abstraction, est double :

- les formules limites ne sont pas des espèces réelles isolables mais des limites mathématiques qui contribuent plus ou moins, par un poids variable, à l'hybride de résonance ;
- leur contribution respective est très différente et la nature des formules limites (formes neutres ou ionisées, proximité ou éloignement des charges...) joue un rôle décisif dans la stabilisation.

5.4. Questionnaire-test sur les effets électroniques

Pour analyser cet obstacle stabilité-réactivité nous avons soumis un questionnaire (annexe II) à des étudiants de 2^{ème} année de DEUG SM_b (un groupe de TD = 20 étudiants), de licence de sciences physiques (LSP = 59 étudiants, ensemble de l'effectif), de maîtrise de sciences physiques (MSP = 41 étudiants, ensemble de l'effectif). Ces passations se sont faites au cours de l'année universitaire 1996-1997.

stabilité
et réactivité :
questionnement
des étudiants
sur les effets
électroniques

Le questionnaire comporte 3 questions.

La première question a pour but de déterminer si la mésomérie est davantage perçue comme la propriété d'un ion plutôt que d'une molécule neutre ; le fait que les doublets libres des hétéroatomes ne sont pas mentionnés (alors que les charges le sont) induira-t-il la réponse ?

Dans la deuxième question, il s'agit de déterminer si les étudiants sont capables d'associer plusieurs concepts et donc d'établir le lien entre mésomérie, stabilité et réactivité en prenant comme support d'étude les réactions acido-basiques du phénol et du cyclohexanol.

La troisième question se rapporte au cation allylique. Ici l'objectif est de vérifier si les étudiants maîtrisent bien le concept de mésomérie des carbocations α -éthyléniques lors de réactions S_N1 et le concept d'hybride de résonance dans lequel la contribution du carbocation secondaire est plus importante que celle du carbocation primaire.

Nous analyserons successivement les réponses aux trois parties du questionnaire.

• *Partie I : acides carboxyliques*

La forme acide, comme la forme basique, donne lieu à mésomérie (question Ia). Sur un total de 120 étudiants, 51 donnent la bonne réponse (42,5 %) tandis que 59 (50 %) pensent que seule la forme basique ionique présente une structure mésomère. Une faible minorité (8 %) donne une réponse incohérente (absence de mésomérie ou mésomérie de l'acide et pas de la base).

Cependant dans la question Ib la moitié seulement des étudiants ayant répondu exactement à Ia interprètent correc-

tement l'acidité de RCOOH (acide faible assez dissocié) sur la base d'une meilleure stabilisation de la forme basique.

Les résultats sont du même ordre dans les trois filières pour la comme pour Ib.

Au total, une faible minorité (23/120 = 19 %) donne une réponse correcte à l'ensemble de la question.

• **Partie II : comparaison de l'acidité du phénol et du cyclohexanol**

À la question IIa la réponse est globalement satisfaisante (80 % en LSP, 73 % en MSP et 75 % en SM_b de réponses en faveur de la plus grande acidité du phénol) mais les justifications sont alors très insuffisantes.

- La moitié des étudiants de SM_b ayant répondu correctement pensent que la forme acide est davantage stabilisée par mésomérie que la forme basique contre 18 % en LSP et 26 % en MSP. Cette réponse est d'une part erronée, la formule limite bi-ionique de l'acide contribue très peu à l'hybride, d'autre part incohérente puisque la stabilisation de la forme acide devrait entraîner un affaiblissement de l'acidité.

- Une minorité seulement des étudiants, parmi ceux ayant indiqué que le phénol est plus acide, pensent que le phénol peut être stabilisé par mésomérie (respectivement 12 % et 30 %).

• **Partie III : mésomérie du cation allylique**

Cette partie est globalement la plus faible. La réponse correcte aux questions IIIa et IIIb (le mélange est obtenu en même proportion parce que le cation intermédiaire présente une mésomérie) n'est fournie que par 10 % des étudiants en SM_b, 24 % en LSP et 15 % en MSP.

Sur un total de 22 étudiants qui donnent une réponse exacte (18 %), seuls 8 étudiants ont répondu correctement à l'ensemble de la question III.

• **Conclusion**

stabilité
et réactivité :
l'utilisation
des concepts
subit
une évolution
très limitée
sur trois ans

On observe que les moins mauvaises performances sont pour la filière LSP, puis la filière MSP mais les résultats sont cependant assez voisins dans ces trois filières situées à bac + 2, bac + 3 et bac + 4.

Tout se passe comme si l'évolution cognitive liée à l'utilisation des concepts de stabilité, réactivité et mésomérie était très limitée. L'obstacle se manifeste dans plusieurs directions.

- La mésomérie paraît affecter plus facilement les formes ioniques que les formes neutres (RCOO⁻ plus que RCOOH).

- La stabilisation relative des espèces est mal évaluée et en particulier la résonance entre formule limite neutre et formule limite bionique [R-CO-OH ↔ R-C(O)⁻ = O⁺H] n'est pas

perçue comme moins forte que la résonance entre formules identiques $[R-C(=O)-O^- \leftrightarrow R-C(O^-)=O]$.

- Le carbocation mésomère n'est pas perçue comme un hybride unique mais comme un équilibre entre les deux carbocations allyliques (*"les 2 carbocations sont mésomères l'un de l'autre et le carbocation secondaire est plus stable que le primaire"*).

- Plus du quart des étudiants (près de la moitié en SM_p) qui affirment à juste titre que le phénol est plus acide que le cyclohexanol cochent la case "non" dans la proposition *"la forme basique est davantage stabilisée par mésomérie que la forme acide"* ; ils ont ainsi du mal à se représenter que la stabilité de la base est antagoniste de sa réactivité.

L'examen de copies en LSP et MSP sur ces quatre dernières années universitaires montre que des questions relatives au classement par acidité croissante de phénols substitués sur le noyau aromatique par des donneurs ou accepteurs mésomères conduisent à plus du tiers de résultats erronés. Les étudiants de second cycle sont ainsi loin de posséder une maîtrise correcte des rapports entre stabilité et réactivité des espèces stables.

stabilité
et réactivité :
faible maîtrise
des rapports
entre
ces deux notions

6. LES MÉLANGES GAZEUX : UNE ENTRÉE MACROSCOPIQUE

6.1. Introduction et conceptions sur les gaz

Des études effectuées sur les gaz, chez des enfants de 11-13 ans, révèlent quelques conceptions caractéristiques (18) (19) (20) :

- l'air enfermé et l'air libre sont décrits différemment ;
- l'air apparaît par chauffage ;
- le gaz est souvent dépourvu de masse.

les obstacles liés
aux grandeurs
physiques
pression
et volume
des gaz
en mélange

Piaget (21) a d'ailleurs montré que les enfants acquièrent d'abord la conservation de la quantité, puis celle de la masse et enfin celle du volume.

De même nous formulons l'hypothèse qu'à l'entrée à l'université il existe un obstacle particulièrement lourd lié aux rapports entre les grandeurs physiques (pression et volume)

(18) SÉRÉ M.-G., TIBERGHEN A. (1989). "La formation des concepts décrivant les états de la matière au collège". *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 716, p. 911-929.

(19) SÉRÉ M.-G. (1992). "Guider le raisonnement d'élèves de collège avec des modèles particuliers de la matière". *Aster*, 14, p. 77-102.

(20) STAVY R. (1988). "Children's conception of gas". *Int. J. Sci. Educ.*, 10, p. 553-560.

(21) PIAGET J., INHELDER B. (1968). *Le développement des quantités physiques chez l'enfant*, Delachaux et Niestlé.

de chacun des gaz d'un mélange. Cet obstacle nous paraît d'origine mixte avec des composantes diverses :

- composante didactique, liée à la forte diminution du volume d'enseignement sur le modèle du gaz parfait dans les nouveaux programmes du second degré (voir 6.2.) ;
- composante épistémologique, associée à la difficulté de concevoir que les gaz, quelle que soit leur nature, présentent, pour une même quantité, un volume identique (cf. difficultés historiques d'acceptation au 19^{ème} siècle de la loi d'Avogadro-Ampère) ;
- composante psycho-cognitive due à la difficulté d'évocation d'images mentales relatives aux gaz en mélange et à la dualité microscopique-macroscopique (difficulté de se représenter les molécules isolées et leur distance, les changements d'état conduisant à des gaz, l'évaporation à toute température...) ;
- composante culturelle amenant à la conception de sens commun de l'air qui n'exerce de pression qu'en mouvement (18) ou qui n'a de réalité chimique que pollué.

Un questionnaire soumis aux étudiants de 1^{ère} année au début de l'année universitaire 1996-1997 et portant sur les mélanges de gaz (annexe III) nous a permis de mettre à l'épreuve ces différentes composantes.

6.2. Antagonisme pression partielle et volume total

antagonisme
pression-volume

L'état gazeux présente des propriétés macroscopiques (pression et volume très variables) et des propriétés microscopiques (grande distance des molécules entre elles) qui le distingue fondamentalement des deux états condensés, liquide et solide. Cette spécificité est source de nombreuses difficultés ou erreurs pour les lycéens et les étudiants.

• Volume molaire

Le volume molaire normal des gaz a une valeur bien définie (22,414 L) déterminée par l'équation d'état du gaz parfait dans des conditions précises de température et de pression (conditions normales : $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 1\text{ atm}$). L'enseignement a longtemps abusé de cette valeur référence, déterminée dans des conditions particulières (mais paradoxalement indépendante de la nature du gaz), sans expliciter le fondement microscopique de ce volume molaire : *l'éloignement des atomes et des molécules considérées comme indépendantes et sans volume propre dans un modèle idéal.*

le volume
des gaz
indépendant
de la nature
de ces derniers

Dans les nouveaux programmes de sciences physiques, l'enseignement sur le modèle du gaz parfait a pratiquement disparu et en classe de Seconde les compétences exigibles sur ce sujet consistent à relier les quantités de matière aux volumes. Les commentaires précisent que cette notion ne fera l'objet de développements ni théoriques ni expérimentaux.

taux et que les élèves utiliseront ce volume molaire comme facteur de conversion :

$$\begin{array}{l} n \text{ mol} \longrightarrow V \\ 1 \text{ mol} \longrightarrow V_m \end{array}$$

• **Pression partielle**

L'équation d'état $PV = nRT$ fonde la notion de pression partielle. À température et volume constants elle conduit à $P/n = RT/V = \text{constante}$.

La pression est proportionnelle à la quantité de matière et deux cas de figure peuvent se présenter :

chaque gaz
a sa propre
pression

- le gaz est un constituant pur, la pression est la pression totale dans l'enceinte ;
- le gaz est un mélange de constituants, la pression totale P_T est alors la somme des pressions partielles des constituants 1,2.. avec les relations $P_1/n_1 = P_2/n_2 = P_T/n_T$

$$\text{et } n_1 + n_2 + \dots = n_T$$

$$P_1 + P_2 + \dots = P_T$$

• **Volume total**

Dans un mélange, chacun des gaz n'exerce donc qu'une pression partielle par rapport à la pression totale et se comporte comme s'il était seul. Le mélange des gaz ne change pas le comportement de chacun d'entre eux. Chaque gaz occupe tout le volume disponible et ne dispose pas d'un quelconque "volume partiel", analogue de la pression partielle.

chaque gaz
occupe tout
le volume
disponible

Cette notion de mélange gazeux ou chacun des gaz occupe l'ensemble du volume offert prend appui sur la théorie cinétique des gaz et cet antagonisme entre la pression qu'il exerce (une partie seulement de la pression totale) et le volume qu'il occupe (la totalité du volume offert) nourrit une difficulté dont on verra qu'elle se transforme en véritable obstacle.

6.3. Analyse d'ensemble du questionnaire

la quasi-disparition
de l'enseignement
des gaz au lycée...

93 étudiants de première année de DEUG (46 étudiants en MIA5 et 47 étudiants en SM_b) ont répondu au questionnaire sur les gaz, figurant dans l'annexe III, en tout début d'année universitaire 96-97.

Les enseignants de l'université considèrent traditionnellement ces notions (modèle du gaz parfait en particulier) comme un pré-requis pour les études universitaires alors même qu'elles ne sont plus vraiment traitées au lycée.

• **Le volume**

Les étudiants devaient répondre à cinq questions sur le volume occupé par les différents constituants d'un mélange gazeux (la sur un mélange ternaire de CO₂, O₂ et N₂ ; IIb₁ et

...peut-elle expliquer cette conception de "volume partiel" pour les gaz en mélange ?

I**b**₂ sur l'air ; IIIc et III d sur un mélange équimoléculaire de N₂ et O₂).

Dans les trois cas on trouve une forte conception que nous appellerons la conception du "volume partiel" qui consiste à penser que les gaz n'occupent pas tout le volume offert mais un volume proportionnel à leur pourcentage en quantité de matière.

Pour la question I, cette conception explicite recueille 85 % de réponses (79 étudiants) avec des réponses identiques en MIAS et SM. Elle reste à un très haut niveau (72 %) pour la question II sur l'air, que le récipient soit fermé ou ouvert, mais avec cette fois-ci, un caractère plus affirmé en SM (plus de 80 %) qu'en MIAS (de 43 à 52 %).

On retrouve dans la question III, où on ajoutait du dioxygène à un mélange équimolaire de N₂/O₂ sans changement de volume, la conception d'additivité des "volumes partiels" (10 % seulement de bonnes réponses) :

- pour 17 étudiants (18 %) le volume reste égal à 0,5 L alors que celui du dioxygène passe à 0,7 L, malgré l'indication de volume constant fournie dans l'énoncé ;
- pour 50 % d'étudiants, en MIAS comme en SM, le volume total reste inchangé mais, comme on ajoute 2/10 de litre, les "volumes partiels" passent à 7/12 de litre de O₂ et 5/12 de litre de N₂.

• La pression

Les résultats relatifs aux pressions partielles sont globalement meilleurs que ceux relatifs aux volumes mais la cohérence entre les réponses exactes est moins bonne.

Résultats

- Pour la question I (mélange CO₂, O₂, N₂) 45 étudiants (48 %) déterminent correctement la pression partielle mais 38 (41 %) considèrent que chacun des gaz exerce une pression égale à la pression totale.

Si on confronte les résultats sur les volumes et les pressions on note dans le tableau ci-après que plus de la moitié des étudiants ont répondu correctement à la question sur les pressions partielles, que leurs résultats soient bons ou mauvais sur les volumes.

Réponses à la question I

	P justes	P faux	autres	total
V juste	5	4	1	10
V faux	40	31	8	79
autres		3	1	4
total	45	38	10	93

autres = non réponses ou réponses non significatives

Ces résultats permettent de penser que près de la moitié des étudiants considèrent que la pression et le volume dans un

la pression partielle est un concept assez largement acquis...

... qui induit
chez la moitié
des étudiants
la notion
de "volume partiel"

mélange gazeux sont régis par des lois similaires d'additivité.

Il est par ailleurs remarquable de constater que 31 étudiants, le tiers, pensent que les volumes sont additifs comme s'ils ne se mélangeaient pas et que pourtant chaque gaz exerce une pression égale à la pression totale. Cette conception doublement inversée, par rapport à la réalité physique, témoigne de l'importance de l'obstacle sur les gaz.

- Dans la question II sur l'air, on ne pouvait pas prévoir la pression en l'absence d'indication sur la quantité de matière et la température (60 % de réponses exactes) mais une forte minorité (27 %) associe spontanément "air" et "pression atmosphérique".

- Dans la question III sur le mélange équimoléculaire, 68 étudiants (75 %) sont conscients que la pression totale a augmenté si on a rajouté 0,2 L dans le même volume mais seulement 33 (35 %) répondent avec exactitude pour la pression partielle de dioxygène (28 soit 80 % de ceux-là et 30 % du total répondent exactement aux 2 questions).

Cohérence

L'examen des corrélations des réponses entre les questions I et III apporte les informations suivantes.

- Il n'y a que 45 % des étudiants (20/45) qui répondent correctement à la fois à la question Ib sur les pressions partielles des constituants du mélange CO_2 , O_2 , N_2 et à la question III_b sur les pressions partielles du dioxygène dans le mélange équimoléculaire de O_2 et N_2 .

- Une forte minorité de 26 % des étudiants (10/38) donne des réponses fausses à la question Ib mais donne la bonne réponse à la question III_b.

7. PROPOSITIONS DIDACTIQUES

7.1. Un autodiagnostic nécessaire à l'action didactique

Le poids, la persistance et la faible réduction, au fil de la progression universitaire, des obstacles que nous venons d'analyser montrent que l'action didactique, pour avoir un minimum d'efficacité, doit tenir compte de la nature de ces obstacles.

Il n'est évidemment pas envisageable de trouver, pour chacun d'eux, le levier d'action privilégié, le déclic spécifique qui permettrait une réduction décisive et immédiate. Tout au plus, peut-on penser qu'une action didactique, "éclairée" par la nature et le mode de blocage des obstacles, permettra de mieux les contourner ou de mieux les affronter. Cette sorte d'autodiagnostic du fonctionnement didactique est le

mieux connaître
les obstacles

préalable nécessaire pour engager des actions limitées et progressives.

7.2. Un cadre général d'intégration des concepts et de rigueur du langage

mieux intégrer
les concepts

Tous les enseignants connaissent bien les ravages exercés par le cloisonnement des concepts et des formes d'enseignement sur l'apprentissage étudiant. Il secrète la rigidité et empêche les confrontations et les mises en relations fécondes. Engendré ou renforcé par les contraintes du système didactique il trouve un large écho chez l'apprenant qui préfère souvent manipuler des tiroirs étanches.

Mieux intégrer TD et cours ou TP et cours amène toujours un bénéfice pédagogique mais les conditions actuelles d'affaiblissement du potentiel d'encadrement à l'université rendent cette intégration très illusoire.

Une proposition plus opératoire, dans le cadre actuel, serait la recherche permanente d'intégration des concepts : comment lier et confronter microscopique et macroscopique, les différents états de la matière, thermodynamique et cinétique, diversité des espèces et éléments structuraux etc.

clarifier
le langage

Le langage qui joue un rôle symbolique très fort en chimie est très lié à la conceptualisation et nous rappellerons ici, pour mémoire, la clarification langagière que nous avons proposée à propos de l'équation-bilan et des équilibres chimiques (22) et qui n'est pas sans rapport avec l'étude des obstacles que nous venons de faire :

- proscrire l'expression "équilibrer une réaction" et la remplacer par "égaliser une équation de réaction" ;
- distinguer l'équation-bilan et l'équation de réaction ;
- bannir le terme "réversible" pour un équilibre chimique et lui substituer le terme "renversible".

7.3. L'approche systémique et sociologique de la réactivité en chimie organique

montrer
que la réalité
expérimentale
en chimie
organique
est complexe

En chimie organique les étudiants ont le plus grand mal à percevoir le caractère multifactoriel et systémique de la réactivité et à faire le passage du microscopique au macroscopique :

- plusieurs facteurs interviennent simultanément et peuvent s'opposer (substrat, réactif, solvant, température, catalyseur etc.) ;
- il faut prendre en compte l'ensemble de ces facteurs et ne pas mettre en œuvre un raisonnement linéaire causal ne prenant en compte que deux d'entre eux ;
- l'approche globale, holistique, est souvent en porte à faux avec la présentation singulière et moléculaire de tel ou tel composé.

(22) Voir note (8).

Il faut permettre aux étudiants, souvent décontenancés, de maîtriser cette complexité et d'acquérir le minimum de "culture moléculaire" permettant de hiérarchiser les facteurs et d'éviter les contre sens ou le refuge, comme nous l'avons vu, dans une vision purement microscopique des mécanismes.

Nos propositions sont les suivantes :

être rigoureux
dans la symbolique
de représentation

- figurer clairement les doublets non liants autour des différents atomes afin d'identifier les divers sites de réactivité ;
- créer les liaisons nouvelles à partir de ces doublets et non pas des charges négatives ;
- montrer l'importance du solvant et des interactions de solvation aussi bien auprès du substrat que du réactif ;
- recourir en permanence aux informations cinétiques ou thermodynamiques pour ne pas négliger ces deux aspects ;
- montrer que la majorité des réactions conduit à l'établissement d'équilibres chimiques que l'on peut déplacer en fonction des conditions expérimentales ;
- montrer qu'un réactif peut donner des chocs n'importe où sur une molécule mais que généralement on observe expérimentalement une dualité de comportement du réactif (nucléophile ou base, électrophile ou acide) contrôlée par les énergies d'activation relatives.

prendre
en compte
la diversité des
comportements

7.4. Dialectique microscopique-macroscopique, cas de la stéréochimie et de la stabilité et réactivité des espèces chimiques

Pour favoriser le dépassement de la dualité microscopique-macroscopique il nous paraît indispensable de mieux intégrer ces deux niveaux et de recourir, lors des séquences d'enseignement, à un va-et-vient continu permettant de développer une prise en compte du microscopique (image mentale) nécessaire à la compréhension conceptuelle et à l'interprétation des observations expérimentales macroscopiques. Ce va-et-vient doit s'opérer de façon claire et explicite.

favoriser
une dialectique
microscopique-
macroscopique

• Stéréochimie

Les concepts de la stéréochimie nécessitent le passage continu d'un niveau de description à l'autre et la dialectique permanente entre ces deux niveaux nous paraît une nécessité didactique.

associer
microscopique
et macroscopique
en stéréochimie...

- La représentation spatiale en 3 D ne peut s'effectuer qu'au niveau microscopique.

- Le pouvoir rotatoire est une propriété mise en évidence expérimentalement au niveau macroscopique mais il est lié à la chiralité au niveau microscopique.

- Il convient de montrer, chaque fois que possible, que l'absence de pouvoir rotatoire peut être due à une compensation macroscopique (racémique séparable en ses

énantiomères) ou microscopique (molécules gauches formant deux à deux des ensembles racémiques).

- La loi du centre de chiralité (portant nécessairement des ligands différents) présente un double fondement macroscopique et microscopique (les molécules actives chirales à l'échelle microscopique ne donnent pas de compensation de cette activité à l'échelle macroscopique).

... de même
que conformations
et configurations

- L'étude simultanée des configurations et des conformations, nécessaire à la bonne compréhension de la stéréochimie, implique cette double approche et l'analyse conformationnelle est par définition une étude liant ces deux approches (sociologie moléculaire).

Une entrée simultanée par les deux niveaux de description permettrait probablement de limiter les raisonnements erronés des étudiants.

- Par une entrée microscopique exclusive ils négligent les aspects cinétiques et thermodynamiques du niveau macroscopique (une molécule n'existe que sous sa conformation la plus stable, ce qui ignore la libre rotation et donc le passage, pour les composés optiquement inactifs, pas des formes chirales qui se compensent).

- Par une entrée macroscopique ils transfèrent des propriétés macroscopiques au niveau moléculaire (la molécule n'est pas chirale puisqu'elle ne possède pas de carbone asymétrique, une réaction stéréospécifique telle que l'élimination E_2 nécessite l'utilisation de conformations décalées, totalement figées).

• **Réactivité et stabilité des espèces chimiques**

La double entrée microscopique-macroscopique est nécessaire pour relier stabilité et réactivité des espèces chimiques.

- L'aspect microscopique permet d'interpréter au niveau moléculaire les résultats expérimentaux observés au niveau macroscopique.

- L'opposition ou la convergence entre stabilité et réactivité (selon les cas l'espèce la plus stable est la moins réactive ou la plus réactive) ne peut être appréhendé qu'en référence à la thermodynamique et à la cinétique qui doivent être discutées, dans chaque cas, aux deux niveaux de description plutôt qu'au seul niveau observable.

7.5. Décloisonnement et confrontation cinétique-thermodynamique, cas de la réactivité des espèces

Dans le cas de la prise en compte des aspects cinétiques et thermodynamiques, on se situe obligatoirement à un niveau statistique macroscopique. À ce niveau homogène on peut créer un nouveau cloisonnement. C'est le cas de l'enseignement sur les équilibres, présenté trop souvent à partir de la seule thermodynamique (constante d'équilibre, énergie libre)

intégrer évolution
vers les équilibres
et évolutions
cinétiques

et en négligeant l'aspect cinétique qui pourtant permet d'expliquer l'état dynamique d'un équilibre : la vitesse de disparition des réactifs diminue tandis que celle de formation des produits augmente et à l'équilibre elles sont égales et ne varient plus.

présenter
l'antagonisme
contrôle
cinétique/contrôle
thermodynamique

Un exemple très intéressant et trop négligé dans les enseignements de base est la question du contrôle cinétique et du contrôle thermodynamique des réactions (addition électrophile 1,2 cinétique ou 1,4 thermodynamique sur les diènes conjugués en chimie organique, synthèse de NH_3 à partir de N_2 et H_2 en chimie minérale favorisée thermodynamiquement à basse température mais nécessitant une température assez élevée pour se dérouler suffisamment vite).

La maîtrise conceptuelle de la dualité stabilité-réactivité est, comme nous l'avons vu, particulièrement délicate puisque la marge de progression, évaluée par notre test, est très faible de bac+2 à bac+4. Les exigences didactiques pour permettre une évolution un peu plus significative nous paraissent les suivantes :

visualiser par
des diagrammes
les évolutions
énergétiques

- bien distinguer espèces isolables ou non isolables ;
- expliciter les différences entre espèces isolables et espèces mésomères, entre espèces en équilibre et hybride de résonance ;
- recourir aux diagrammes énergétiques permettant une visualisation et une confrontation des paramètres énergétiques, cinétiques (énergie d'activation) et thermodynamiques (énergie libre), associés à l'avancement de réaction.

7.6. Modélisation des états physiques, le cas des gaz

Des trois états de la matière, l'état gazeux est celui qui pose le plus de problèmes aux débutants en chimie (23). Les résultats du questionnaire sur les gaz montrent que les difficultés persistent largement à l'université et que les propriétés des gaz doivent faire l'objet d'un traitement spécifique.

La remédiation à cet obstacle à multiples composantes nous paraît devoir se situer principalement dans le champ psycho-cognitif. Elle devrait viser l'amélioration de la capacité à évoquer des images mentales et un modèle microscopique opératoire avec les points d'appui suivants :

traiter les gaz
de façon
spécifique

- recours à la théorie cinétique des gaz montrant la multiplicité des chocs et leur relation avec la pression ;
- enseignement du modèle du gaz parfait maintenant absent des programmes du secondaire ;
- comparaison avec les autres états physiques montrant que les mélanges de gaz constituent toujours des mélanges homogènes et que chacun d'entre eux occupe tout le volume disponible ;

(23) Voir note (19).

- modélisation du processus d'évaporation et de l'équilibre liquide-gaz à toute température.

CONCLUSION

L'ensemble des obstacles examinés dans l'enseignement universitaire nous paraît constituer un signal d'alerte pour la didactique de la chimie. La motivation pour la chimie nous semble pourtant en progression à l'université (24) et les nouveaux programmes du secondaire devraient favoriser cette évolution.

On peut cependant craindre que la transition entre secondaire et supérieur ne souffre d'une présentation plus vivante mais moins structurée de la chimie si l'université ne fait pas l'effort d'adaptation nécessaire. Nous espérons que cet article pourra contribuer à éclairer le diagnostic et à situer les enjeux disciplinaires.

Roger BARLET
Dominique PLOUIN
Laboratoire Interdisciplinaire
de Didactique des Sciences
Expérimentales
Université Joseph Fourier, Grenoble 1

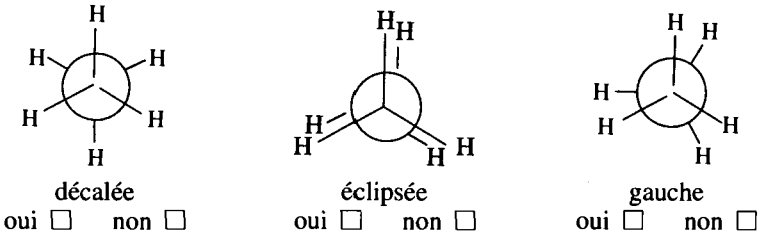
(24) BARLET R. (1995). "Entre physique et biologie, la chimie en mal d'identité ?". *12^{èmes} JIREC*, Strasbourg, Actes, p. 60-64.

ANNEXE I

Stéréochimie

Question I

a) Les 3 conformations ci-dessous de l'éthane sont-elles chirales ?



b) Dans le cas où vous répondez oui, justifiez

.....

c) À l'échelle macroscopique (grand nombre de molécules de conformation variable) l'éthane se comporte-t-il comme un composé chiral ?

oui non

Justifiez

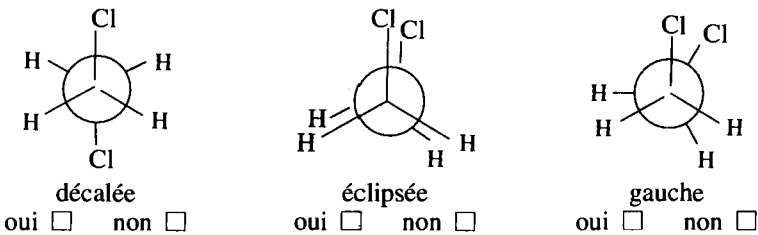
.....

.....

.....

Question II

a) Les 3 conformations ci-dessous du 1,2-dichloroéthane sont-elles chirales ?



b) Dans le cas où vous répondez oui, justifiez

.....

c) À l'échelle macroscopique le 1,2-dichloroéthane se comporte-t-il comme un composé chiral ?

oui non

Justifiez

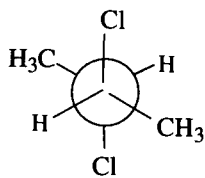
.....

.....

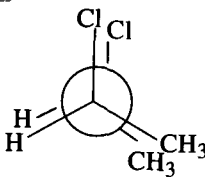
.....

Question III

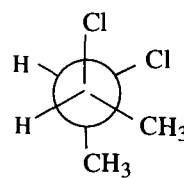
a) Les 3 conformations ci-dessous du 2,3-dichlorobutane *RS* sont-elles chirales ?



oui non



oui non



oui non

b) Dans le cas où vous répondez oui, justifiez

.....

.....

c) À l'échelle macroscopique le 2,3-dichlorobutane *RS* se comporte-t-il comme un composé chiral ?

oui

non

Justifiez

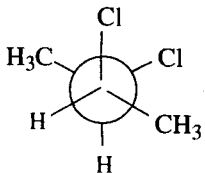
.....

.....

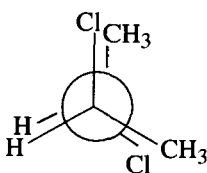
.....

Question IV

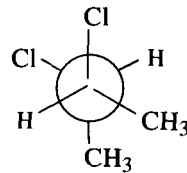
a) Les 3 conformations ci-dessous du 2,3-dichlorobutane *RR* sont-elles chirales ?



oui non



oui non



oui non

b) Dans le cas où vous répondez oui, justifiez

.....

c) À l'échelle macroscopique le 2,3-dichlorobutane *RR* se comporte-t-il comme un composé chiral ?

oui

non

Justifiez

.....

.....

.....

ANNEXE II

Effets électroniques

I - Les acides carboxyliques RCOOH sont des acides faibles.

- a) La forme acide RCOOH donne-t-elle lieu à mésomérie ? oui non
 La forme basique RCOO⁻ donne-t-elle lieu à mésomérie ? oui non

b) RCOOH est un acide faible :



- parce que la forme acide est davantage stabilisée par mésomérie que la forme basique :

oui non

- parce que la forme basique est davantage stabilisée par mésomérie que la forme acide :

oui non


Justifiez

II - a) Le phénol  est-il plus ou moins acide que le cyclohexanol  ?
 plus acide moins acide

En fonction de votre première réponse, répondre soit à b) + c) soit à d) + e).

b) Si le phénol est plus acide que le cyclohexanol c'est parce que dans les couples acide-bases correspondants :

- le phénol est plus stable que le cyclohexanol : oui non

- le phénate  est plus stable que le cyclohexanolate : oui non

c) Si le phénol est plus acide que le cyclohexanol c'est parce que dans le couple phénol/phénate :

- la forme acide est stabilisée par mésomérie oui non

- la forme basique est stabilisée par mésomérie oui non

- la forme acide est davantage stabilisée par mésomérie que la forme basique :
 oui non

- la forme basique est davantage stabilisée par mésomérie que la forme acide :
 oui non

d) Si le phénol est moins acide que le cyclohexanol c'est parce dans les couples acides bases correspondants :

- le cyclohexanol est plus stable que le phénol oui non

- le cyclohexanolate est plus stable que le phénate oui non

e) Si le phénol est moins acide que le cyclohexanol c'est parce que dans le couple phénol/phénate :

- la forme acide est stabilisée par mésomérie oui non

- la forme basique est stabilisée par mésomérie oui non

- la forme acide est davantage stabilisée par mésomérie que la forme basique :
 oui non

- la forme basique est davantage stabilisée par mésomérie que la forme acide :
 oui non

III - Dans un solvant protique l'halogénure $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (A) et l'halogénure $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (B) subissent une hydrolyse de type $\text{S}_{\text{N}}1$ qui conduit à un mélange d'alcools : $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (C) et $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (D).

a) Ce mélange est-il obtenu en même proportion quand l'hydrolyse est réalisée à partir de (A) ou à partir de (B) : oui non

b) Si oui c'est parce que le cation formé intermédiairement est mésomère

oui non

pour une autre raison

oui non

c) Si non, peut-on donner l'interprétation suivante :

- (A) conduit au carbocation $\text{CH}_3\text{CH}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$ qui conduit d'abord à l'alcool (C) puis secondairement à l'alcool (D) oui non

La raison en est la mésomérie du carbocation secondaire

oui non

- (B) conduit au carbocation $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ qui conduit d'abord à l'alcool (D) puis secondairement à l'alcool (C) oui non

La raison en est la mésomérie du carbocation secondaire

oui non

ANNEXE III

Mélanges de gaz

I - Un mélange de gaz se compose de 30% de CO_2 , 20% de O_2 , et 50% de N_2 . On place ce mélange dans un récipient de 2 L.

a) Quel est le volume occupé par chacun des constituants :

CO_2	0,6 L <input type="checkbox"/>	0,9 L <input type="checkbox"/>	2 L <input type="checkbox"/>	je ne sais pas <input type="checkbox"/>
O_2	0,4 L <input type="checkbox"/>	0,6 L <input type="checkbox"/>	2 L <input type="checkbox"/>	je ne sais pas <input type="checkbox"/>
N_2	1 L <input type="checkbox"/>	0,5 L <input type="checkbox"/>	2 L <input type="checkbox"/>	je ne sais pas <input type="checkbox"/>

b) La pression du mélange placé dans le récipient est de 1 atm.

Quelle est la pression exercée par chacun des constituants :

CO_2	1 atm <input type="checkbox"/>	0,3 atm <input type="checkbox"/>	0,7 atm <input type="checkbox"/>
O_2	1 atm <input type="checkbox"/>	0,2 atm <input type="checkbox"/>	0,8 atm <input type="checkbox"/>
N_2	1 atm <input type="checkbox"/>	0,5 atm <input type="checkbox"/>	1,5 atm <input type="checkbox"/>

II - L'air est un mélange de 4 parts de N_2 et 1 part de O_2 en volume.

a) L'air peut-il être constitué de :

4 mol de O_2 et 1 mol de N_2	oui <input type="checkbox"/>	non <input type="checkbox"/>
2 mol de O_2 et 2 mol de N_2	oui <input type="checkbox"/>	non <input type="checkbox"/>
0,4 mol de N_2 et 0,1 mol de O_2	oui <input type="checkbox"/>	non <input type="checkbox"/>
1 mol de N_2 et 0,25 mol de O_2	oui <input type="checkbox"/>	non <input type="checkbox"/>

b) Dans un récipient fermé de 1 L rempli d'air, le diazote occupe un volume de :

0,2 L <input type="checkbox"/>	0,8 L <input type="checkbox"/>	1 L <input type="checkbox"/>
--------------------------------	--------------------------------	------------------------------

Dans un récipient ouvert de 1 L rempli d'air, le diazote occupe un volume de :

0,2 L <input type="checkbox"/>	0,8 L <input type="checkbox"/>	1 L <input type="checkbox"/>
--------------------------------	--------------------------------	------------------------------

Dans un récipient fermé de 0,5 L rempli d'air, la pression est de :

1 atm <input type="checkbox"/>	0,5 atm <input type="checkbox"/>	on ne peut pas prévoir <input type="checkbox"/>
--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------------------

III - Un récipient de 1 L est rempli d'un mélange équimolaire de N_2 et O_2 . Ce mélange est à la pression atmosphérique ($P = 1$ atm). Le récipient est surmonté d'un col étroit fermé par une membrane en caoutchouc imperméable.

On introduit, dans le récipient, 0,2 L de O_2 , à la même température et à la même pression, au moyen d'une seringue fine. La seringue une fois retirée, l'élasticité de la membrane empêche le mélange de ressortir et le volume du récipient reste inchangé.

a) Quelle est la pression du nouveau mélange dans le récipient :

2 atm <input type="checkbox"/>	1,2 atm <input type="checkbox"/>	1 atm <input type="checkbox"/>	0,5 atm <input type="checkbox"/>
--------------------------------	----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------

b) Quelle est la pression du dioxygène :

0,2 atm <input type="checkbox"/>	1 atm <input type="checkbox"/>	0,7 atm <input type="checkbox"/>	1,2 atm <input type="checkbox"/>
----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

c) Quel est le volume occupé par le dioxygène :

1 L <input type="checkbox"/>	0,5 L <input type="checkbox"/>	0,7 L <input type="checkbox"/>	$\frac{7}{12}$ de L <input type="checkbox"/>
------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	----------------------------------------------

d) Quel est le volume occupé par le diazote :

1 L <input type="checkbox"/>	0,5 L <input type="checkbox"/>	$\frac{5}{12}$ de L <input type="checkbox"/>	0,3 L <input type="checkbox"/>
------------------------------	--------------------------------	----------------------------------------------	--------------------------------