

Sensibiliser les étudiants à la démarche scientifique

Le cas de la cinétique chimique

Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Hélène Carrié, Nicolas Cheymol et Michel Vigneron

La résolution d'un problème ouvert lors d'activités expérimentales met au premier plan l'aptitude des étudiants à concevoir et à conduire une démarche scientifique pour sa résolution. Ils apprennent à formuler des explications scientifiques utilisant l'expérimentation pour prouver leurs hypothèses, à communiquer leurs résultats et à les exploiter. Avec cette approche, les étudiants font davantage preuve d'esprit d'initiative, d'esprit critique, de curiosité et de créativité. Ils se sentent responsabilisés et par conséquent s'investissent davantage dans le travail qui leur est demandé et dans leur formation. Dans cet article, nous proposons quelques exemples de problèmes ouverts autour du thème de la cinétique chimique en post-bac.

Principales compétences mobilisées dans ces activités : s'approprier un problème et utiliser ses connaissances pour le résoudre, analyser un problème ; élaborer et mettre en œuvre un protocole expérimental : choisir la technique de mesure, faire preuve d'esprit critique (choisir les conditions expérimentales, faire le lien entre la grandeur mesurée et la loi cinétique) ; tester son protocole ; analyser et exploiter ses résultats et conclure ; réaliser un compte-rendu ; travailler en équipe, s'organiser.

Exemple de séance en CPGE (PCSI)

Cette activité expérimentale a été réalisée durant la première période de PCSI une fois le cours de cinétique achevé. Les étudiants doivent mettre au point une méthode pour déterminer l'ordre de la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène par les ions iodure en milieu acide. Aucun protocole n'est donné. Seule est fournie une liste de matériel indicative ainsi que le texte d'un exercice présentant une méthode colorimétrique de suivi de la réaction. L'objectif est de confronter les étudiants à l'élaboration d'un protocole expérimental et à la communication de leur démarche et de leurs résultats à un autre groupe. D'un point de vue organisationnel, les 47 étudiants de la classe ont formé 14 groupes de trois ou quatre étudiants répartis en deux séances. Le sujet (disponible en *annexe* sur le site*) est distribué pour préparation deux semaines avant la première séance. L'activité expérimentale s'est déroulée sur deux séances de 4 heures. Chaque groupe de la première séance a transmis son cahier de laboratoire à un groupe de la deuxième séance.

Déroulement des séances

Première séance : pendant 30 min, les étudiants travaillent en groupe et expliquent au professeur le principe du protocole qu'ils veulent mettre en œuvre. Les points clés (mode de suivi de la réaction, choix des concentrations, etc.) sont soulignés et mis en évidence. Le temps restant est consacré à la manipulation et à la rédaction du cahier de laboratoire.

• Deux groupes ont choisi de suivre la réaction par additions successives de quantités connues de thiosulfate, méthode présentée en exercice. Les 3 h 30 ont permis de déterminer les valeurs pertinentes des concentrations des différents réactifs pour observer les « recolorations » successives, mais le suivi n'a pu se

faire sur une longue durée en raison des réactions parasites liées à l'utilisation du thiosulfate en milieu acide.

• Cinq groupes ont choisi de suivre la réaction par spectrophotométrie. Le principal problème rencontré a été le choix des concentrations des réactifs pour qu'il n'y ait pas de saturation de l'absorbance et que la transformation soit observable durant un temps raisonnable.

Deuxième séance : pendant 30 min, les étudiants lisent le cahier de laboratoire transmis par le groupe de la 1^{ère} séance et font un point avec le professeur. Le temps restant est consacré à la manipulation et à la rédaction. Tous les groupes ont été confrontés à l'imprécision des informations contenues dans les cahiers de leurs camarades, et donc à la difficulté de reproduire les expériences...

Bilan

Le sujet proposé aux étudiants n'a pas été achevé mais les objectifs ont été en partie atteints : les étudiants ont compris ce qu'est une démarche expérimentale. L'élaboration du protocole a été parfois laborieuse mais gratifiante. Ce travail d'investigation pourrait être amélioré en insistant plus sur la partie communication : par exemple avec un nombre plus restreint de groupes, une partie des séances pourrait être consacrée à une présentation orale aux autres étudiants de l'avancée des travaux. Le travail a été rendu à la fin de la 2^e séance. Les erreurs de raisonnement, d'unités (et autres) ont été corrigées.

Exemple de séance en CPGE (PC)

Le suivi cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle par conductimétrie est un grand classique des formations post-bac. Nous avons proposé aux étudiants de seconde année de CPGE (option PC) de déterminer la loi de vitesse (ordres, constante de vitesse, énergie d'activation) pour cette réaction en identifiant les paramètres intéressants à faire varier, puis de mettre au point un protocole expérimental (en termes de connaissance, ils avaient déjà étudié la cinétique chimique et en chimie organique, les dérivés halogénés). Les étudiants pouvaient s'aider d'ouvrages à caractère expérimental mis à leur disposition.

L'*encadré 1* présente un extrait du rapport de synthèse (introduction et conclusion) écrit par une des élèves sur le déroulement de la séance (il s'agit du texte original, nous ne l'avons pas corrigé, même s'il comporte quelques imperfections...). Ce travail de synthèse met bien en évidence la capacité des étudiants à mobiliser un ensemble de compétences pour répondre à un problème posé. Pourvu que l'on donne du sens au travail demandé, les étudiants s'investissent fortement et sont ainsi capables de mieux saisir le sens d'une démarche scientifique.

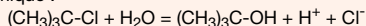
Exemple de séance en filière BTS, seconde année

La réaction de céto-lisation à l'extracteur de Soxhlet est un grand classique de la chimie organique. On la retrouve dans tous les livres,

Encadré 1

Extrait du rapport de synthèse

« Nous avons considéré la réaction de solvolysse du chlorure de tertio-butyle d'équation chimique :



Nous nous sommes intéressés à l'influence de divers paramètres sur cette substitution nucléophile d'ordre 1. Les différents groupes disposent de deux méthodes de mesure différentes : pH-métrie et conductimétrie. Les manipulateurs doivent choisir l'appareil de mesure pour réaliser le suivi cinétique. Chaque groupe est constitué de trois manipulateurs et d'un chef de groupe, chargé de diriger les opérations. En plus des chefs de groupe, un chef de séance a été désigné (moi-même) par le professeur. Mon rôle était principalement d'aider les différents groupes à gérer leur temps et à répondre à leurs questions concernant les manipulations. Leur but est de déterminer la constante de vitesse de cette réaction dans différentes conditions expérimentales afin d'étudier l'influence de certains paramètres spécifiques sur la réaction. Plus particulièrement, certains groupes ont été amenés à déterminer l'énergie d'activation de la réaction dans le cadre de l'étude de l'influence de la température, de la classe de l'halogénoalcane, du solvant. Voici donc un compte-rendu global du travail effectué par les élèves. Les produits disponibles (2-chloro-2-méthylpropane, 2-chlorobutane, 2-bromobutane, 1-chlorobutane, acétone, eau déminéralisée, éthanol) [...]

Les différents groupes qui ont étudié spécifiquement l'influence de quelques paramètres sur la réaction de solvolysse du chlorure de tertio-butyle ont permis de conforter certains résultats connus par les élèves qui ont ainsi pu les rétablir par leurs propres moyens. Ainsi, un substrat tertiaire favorise la cinétique de ce type de substitution nucléophile. De plus, les élèves ont pu prendre conscience de l'influence du solvant sur la cinétique d'une réaction. On remarque ici qu'un solvant non protogène comme l'acétone présent en grande quantité défavorise fortement la réaction d'un point de vue cinétique. Par contre, l'utilisation d'un solvant protogène organique de type alcool permet d'accélérer la cinétique de la réaction. Ces résultats ont pu être confirmés par la détermination des énergies d'activation pour différents solvants utilisés. Ainsi, on voit bien que l'énergie d'activation a augmenté lorsque l'on est passé d'un solvant avec une grande quantité d'acétone à un solvant contenant moins d'acétone. Malgré plusieurs difficultés rencontrées par les élèves, ceux-ci ont tout de même réussi à obtenir des résultats cohérents les uns avec les autres dans la globalité. »

mais elle est peu pratiquée. Nous avons proposé aux étudiants de seconde année de BTS-chimiste de mettre en place le protocole à partir d'acétone et de réaliser un suivi cinétique par CPG. La séance a débuté par un travail collectif à l'issue duquel quatre groupes ont été constitués (encadré 2).

Cette réaction illustre un aspect intéressant de la synthèse puisqu'il s'agit d'un des rares cas de catalyse hétérogène où la réaction est catalysée à l'interface solide (catalyseur)/liquide (acétone). Pour valider ce mécanisme biphasique, des essais de dissolution des pastilles de soude dans l'acétone ont été réalisés, et des pesées de la cartouche avant et après la manipulation effectuées. Cette expérience a permis d'aborder des thèmes très variés : les aspects cinétiques mécanistiques et thermodynamiques, de même que la catalyse hétérogène, le déplacement d'équilibre avec recyclage (technique très employée en génie chimique).

Conclusion

Un des intérêts de la démarche d'investigation ou de la résolution de problèmes ouverts réside dans la sensibilisation des étudiants à la démarche scientifique. Nous proposons en guise de réflexion et de conclusion un extrait du projet de nouveau programme de seconde : « La science est un mode de pensée qui s'attache à comprendre et décrire la réalité du monde à l'aide de lois toujours plus universelles et efficaces, par allers et retours inductifs et déductifs entre modélisation théorique et vérification expérimentale. Contrairement à la pensée dogmatique, la science n'est pas faite de vérités révélées intangibles, mais de questionnements, de recherches et de réponses qui évoluent et s'enrichissent avec le temps. Initier l'élève à la démarche scientifique, c'est le rendre capable de mettre en œuvre un raisonnement pour identifier un problème, formuler des hypothèses, les confronter aux constats expérimentaux et exercer son esprit critique. Il doit pour cela pouvoir mobiliser ses connaissances, rechercher, extraire et organiser l'information utile, afin de poser les hypothèses pertinentes. Il lui faut également raisonner, démontrer

Encadré 2

Travail collectif. L'extracteur de Soxhlet est connu des étudiants, il est notamment utilisé pour l'extraction de produits naturels. La réaction de céto-lisation est connue aussi. La première étape a été de choisir les réactifs. Plusieurs bases ont été proposées : les hydroxydes de baryum, calcium et sodium. La cétone choisie est de l'acétone Recta Pure sur tamis moléculaire.

Bilan du groupe 1. Les étudiants ont montré que les seuls rendements intéressants sont obtenus par une catalyse par des pastilles de soude. Le problème rencontré, mais qui n'a eu aucune conséquence : la dégradation de la cartouche.

Bilan du groupe 2. L'étude cinétique suivie par CPG a montré que la réaction arrive à un rendement de 45 % à la suite d'une cinquantaine de siphonages.

Bilan du groupe 3. Ce groupe s'est chargé de rechercher les étalons, a réalisé les essais préalables de mise au point de la CPG puis les essais avec les deux produits, choisissant les températures initiales, finales et la rampe de température. Ils ont préféré la méthode de normalisation interne à celle de l'étalon interne. En moins d'une heure, ils avaient mis au point la méthode.

Bilan du groupe 4. Ces étudiants, chargés de réaliser l'étude théorique de cette réaction, ont étudié les aspects mécanistiques et recherché les données thermodynamiques (pK_A , calculs de K°) et cinétiques (k et E_A). Le WebBook, site du National Institute of Standards and Technology (NIST) a été utilisé. Ils ont également dû réfléchir à la liste des produits secondaires pouvant être formés (produits de déshydratation, appelée ici crotonisation, et de double céto-lisation), de façon à réfléchir aux conditions opératoires permettant de les minimiser.

et travailler en équipe. En devant présenter la démarche suivie et les résultats obtenus, l'élève est amené à une activité de communication écrite et orale susceptible de le faire progresser dans la maîtrise des compétences langagières. »

* Annexe téléchargeable librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org, via la page liée à l'article.

Bibliographie

- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42 et *Le Bup*, **2009**, 918, p. 973.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 41 et *Le Bup*, **2009**, 919, p. 1127.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Investigation et analyse chimique, un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée !, *L'Act. Chim.*, **2010**, 337, p. 44.
- Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., *Expérimenter en chimie post-bac : de l'enquête à la réalisation*, Ellipses, **2010** (parution prévue en juin).
- éducol : <http://eduscol.education.fr>
- Site de ressources nationales de chimie : www.educnet.gouv.fr/rmchimie. Depuis mars 2009, ce site hébergé sur Educnet propose une rubrique « démarche investigation » dans laquelle vous pouvez proposer vos contributions.



X. Bataille



E. Beauvineau



H. Carrié



N. Cheymol

Xavier Bataille et **Erwan Beauvineau** sont professeurs agrégés en BTS chimiste à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie (ENCPB)*.

Hélène Carrié et **Nicolas Cheymol** (auteur correspondant) sont professeurs en classes préparatoires aux grandes écoles à l'ENCPB*.

Michel Vigneron est inspecteur d'académie-inspecteur régional (IA-IPR) dans l'Académie de Versailles.



M. Vigneron

* ENCPB, 11 rue Pirandello, F-75013 Paris.
Courriel : cheymol.n@aliceadsl.fr