

## L'enseignement de la cinétique chimique dans les classes terminales C, D et E

par Alain PERCHE,

*Université de Lille I*

59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex

et Daniel SCACHE,

*E.N.N.A. de Villeneuve-d'Ascq*

59650 Villeneuve-d'Ascq.

---

La Société de Chimie physique organisait, le 29 juin 1981, une réunion consacrée aux problèmes posés par l'enseignement de la Cinétique chimique. Si l'essentiel des discussions et des exposés a porté principalement sur des difficultés rencontrées lors de l'enseignement de cette discipline dans les Universités et Ecoles d'ingénieurs de langue française (un compte rendu de ces journées sera prochainement publié dans l'Actualité chimique), l'introduction toute récente de la cinétique chimique dans les programmes des classes terminales explique la présence d'un examen rapide et d'une discussion à propos des nouveaux programmes, des commentaires officiels qui les accompagnent et des diverses approches des ouvrages de chimie de classes terminales.

### A) LE PROGRAMME.

Il ne comporte que les quelques titres de chapitres ou paragraphes suivants :

- Vitesse de formation d'un corps.
- Facteurs cinétiques :
  - influence des molarités,
  - influence de la température,
  - catalyseurs : exemples et définition de la catalyse. Catalyse homogène et hétérogène.
- Mécanismes :
  - complexité des mécanismes réactionnels,
  - un exemple : les réactions en chaînes ; rôle des radiations.

## B) LES DIFFÉRENTES APPROCHES DANS LES OUVRAGES DE TERMINALE C.

### I. Vitesse de formation d'un corps.

Le premier tableau ci-après résume l'essentiel des commentaires officiels et présente, de façon succincte, quelques-unes des remarques émises.

Programme	Commentaires officiels	Remarques
Vitesse de formation d'un corps	L'approche expérimentale précèdera la définition de $v$ .	Description du processus expérimental parfois sommaire. Niveau parfois trop élevé.
	Pour $X \rightarrow A$ , si $V = \text{constante}$ , $v = d(A)/dt$ .	Distinction vitesse moyenne $\Delta A/\Delta t$ et dérivée $d(A)/dt$ . Souvent introduction de $dN/dt$ avant $d(A)/dt$ .
	Classification en réactions rapides et lentes.	Parfois classification en réactions : — explosives, — rapides, — lentes, — à vitesse nulle.

Remarquons, en un premier lieu, que ne définir que la vitesse de formation d'un produit de réaction permet de lui attribuer une valeur positive, donc une approche plus accessible, de cette notion et une classification plus rapide.

Le fait que la définition de la vitesse de réaction doive être déduite de faits expérimentaux est également très satisfaisant ; à ce propos, on peut regretter que cette façon de procéder ne soit pas généralisée dans l'enseignement supérieur où l'étudiant éprouve souvent de nombreuses difficultés à faire le lien entre les modèles mathématiques introduits parfois prématurément et les grandeurs expérimentales qu'il mesure quelquefois avec un certain décalage en travaux pratiques ou apparaissant dans les problèmes qu'il doit résoudre en Travaux Dirigés. Cette approche expérimentale est le plus souvent fort bien menée dans les divers ouvrages que nous avons pu consulter. Elle s'appuie, dans la plupart des cas, sur les exemples proposés dans les commentaires officiels, exemples judicieusement choisis pour se prêter à la démonstration dans le temps limité que dure une séance de cours.

Dans certains cas toutefois, la description du protocole expérimental est incomplète (on oublie d'indiquer que l'on « trempe » la réaction pendant le temps nécessaire au dosage colorimétrique), voire quasi inexistante (en dépit de la superbe photo d'un « Dean-Stark » gradué, on voit mal comment on recueille l'eau fournie lors de la préparation de l'acétate d'amyle).

A l'inverse, 2 pages consacrées aux méthodes d'études des réactions très rapides (présentées à titre de lecture, il est vrai) risquent de n'être abordées et comprises que par une bien faible minorité.

La définition de la vitesse d'une réaction est plus difficile à fournir qu'il n'y paraît, et les cinétiens en ont longuement discuté lors de cette réunion : considérer la dérivée du nombre de moles par rapport au temps ou, à volume constant, la dérivée de la concentration n'a pas un caractère suffisant de généralité ; dans de nombreux dispositifs expérimentaux, l'atteinte d'un régime permanent correspond précisément à

$\frac{d(A)}{dt} = 0$  (dans un

réacteur agité à cuve par exemple) sans que la vitesse de réaction puisse être considérée comme nulle. Reconnaissons toutefois que la mise en place d'une définition plus rigoureuse [1] nécessite beaucoup plus de temps que celui consacré en classes terminales. Admettons donc les conditions restrictives des commentaires officiels et apprécions la distinction entre vitesse moyenne et vitesse instantanée souvent faite ; il appartiendra aux enseignements ultérieurs de fournir une définition plus générale.

Les commentaires officiels demandent que l'on montre la différence entre réactions rapides et lentes. Plusieurs auteurs en profitent pour introduire une classification plus large par ordre de vitesse ; pourtant, considérer une réaction explosive (définie dans un ouvrage comme une réaction excessivement rapide) comme ayant une vitesse supérieure à celle d'une réaction rapide est hasardeux, une réaction explosive devant plutôt être caractérisée par une autoaccélération et par des conditions critiques que par la vitesse absolue de réaction. Rien ne prouve, d'autre part, que la vitesse d'une réaction explosive soit supérieure à celle d'une réaction rapide entre ions en solution aqueuse par exemple. Il est enfin difficile de concevoir une réaction à vitesse nulle : il semblerait qu'alors on ne puisse parler de réaction puisque celle-ci ne se fait apparemment pas. Il semblerait plus judicieux d'utiliser, comme dans les commentaires officiels, le terme « réactions possibles mais infiniment lentes ».

## II. Facteurs chimiques : influence des molarités et de la température.

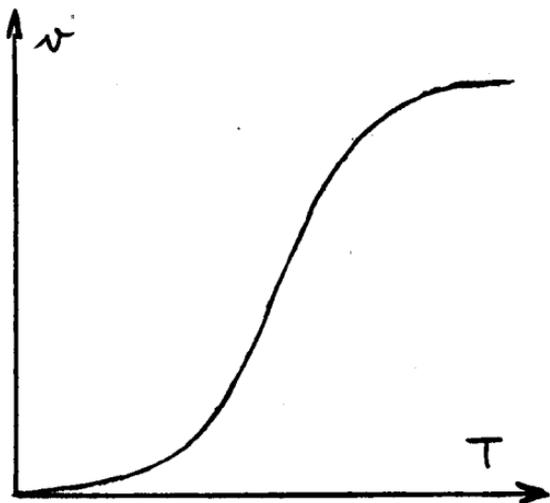
L'idée générale qui ressort des commentaires est de se maintenir sur un plan qualitatif et de n'exposer ni la loi de GULDBERG et WAAGE (la notion d'ordre est d'ailleurs absolument hors programmes), ni la loi d'ARRHÉNIUS.

Programme	Commentaires officiels	Remarques
Facteurs cinétiques. Influence des molarités :	En général, $v$ augmente si l'on fait croître la molarité des espèces réagissantes.	Pas de nuance restrictive dans les divers ouvrages examinés.
	La définition de l'ordre d'une réaction est absolument hors programme.	Si l'étude reste qualitative dans le « cours », le niveau des exercices est souvent bien supérieur.
Influence de la température :	Dans la majorité des cas, $v$ augmente avec la température.	Quand $T \rightarrow T + 10. \Rightarrow v \rightarrow 2 \times v$ . $v$ varie comme $10^{-A/T}$ . Nombreuses ébauches d'explication — chemins réactionnels, — barrières d'énergie, — théorie des collisions.

Cet aspect restrictif semble gêner plusieurs auteurs puisque de nombreux exercices d'application du cours demandent, soit de vérifier que l'expression de la vitesse en fonction des concentrations des produits initiaux obéit à une loi simple, soit même d'intégrer les lois cinétiques d'ordres un ou deux (on notera également que la cinétique des décompositions radioactives est sommairement abordée dans le cours de physique et que la loi cinétique  $dN/dt = -\lambda N$  y est intégrée sans que le lien avec la cinétique soit beaucoup évoqué).

La nuance restrictive présente dans les commentaires, en ce qui concerne l'influence des concentrations initiales sur la vitesse de réaction, « en général, la vitesse augmente si l'on fait croître la molarité des espèces réagissantes » (une réaction peut être insensible à un réactif initial dans le cas d'un ordre zéro par exemple) n'est reprise dans aucun des ouvrages parcourus.

Enfin, ayant le souci de fournir aux élèves un ordre de grandeur de la sensibilité de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température, plusieurs auteurs expliquent que l'on peut considérer



que la vitesse double quand la température augmente de  $10^{\circ}\text{C}$ . Cette affirmation risque d'être abusivement généralisée par les élèves : elle n'est en effet valable, autour de  $300\text{ K}$ , que pour des processus d'énergie d'activation globale de  $100$  à  $120\text{ kJ/mole}$ . A propos de la variation de vitesse en fonction de la température, on notera également que l'augmentation exponentielle de cette dernière n'existe que pour des températures inférieures à celles du point d'inflexion de la courbe  $v = f(T)$  (voir schéma ci-dessus). Les quelques explications « théoriques » de certains livres font appel à la théorie des collisions et à la barrière d'énergie qu'il faut franchir pour suivre le chemin réactionnel. Elles nous ont semblé particulièrement bienvenues quand elles étaient accompagnées de schémas simples (analogie mécanique pour franchir la barrière) ou nettement humoristique (shaddock chutant du niveau énergétique  $2\text{ H}$  au niveau  $\text{H}_2$ ). L'introduction du chemin réactionnel et des barrières d'énergie facilitera, par ailleurs, la compréhension ultérieure du rôle du catalyseur.

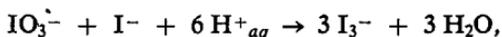
## III. Facteurs cinétiques : catalyseurs.

Programme	Commentaires officiels	Remarques
Facteurs cinétiques.		
Catalyseurs : Exemples et définition de la catalyse.	Les exemples précéderont la définition du catalyseur (substance qui augmente la vitesse de formation d'un corps sans entrer dans le bilan de la réaction).	On oublie parfois de montrer la non participation du catalyseur au bilan.  Un ouvrage met l'accent sur les risques de confusion (réaction redox en milieu acide $\neq$ catalyse).
Catalyse homogène et hétérogène.	Notion d'autocatalyse.	Dans ce cas, le catalyseur ne correspond plus à la définition puisqu'il intervient dans le bilan.
	Importance de la surface.	Une approche de l'adsorption.
	Pas de rôle thermodynamique.	Les exemples font intervenir les équilibres chimiques.
	Orientation catalytique de réactions.	Nombreux exemples :  $\text{CO} + \text{H}_2$

Là encore, les exemples précéderont la définition : « un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de formation d'un corps sans entrer dans le bilan de la réaction ». Cette définition est pratiquement celle que proposait OSTWALD en 1902.

Reconnaissons que l'approche expérimentale de cette définition n'est pas chose aisée : s'il est relativement simple de montrer l'effet accélérateur d'une substance sur la vitesse d'une réaction, comment montrer la non participation de cette substance au bilan de la réaction surtout lorsqu'elle n'est présente qu'en très faible quantité ! on se borne alors à noter l'aspect inchangé ou l'« absence de tout signe d'altération » de la mousse de platine ou le retour à la couleur de la solution initiale quand la réaction est catalysée par des ions colorés en solution aqueuse. D'autre part, un composé qui accélère une réaction n'est pas toujours un catalyseur cette distinction particulièrement bienvenue n'est en-

visagée que dans l'un des ouvrages : la réaction entre ions iodures et iodates ne se fait pas à température ordinaire. L'introduction de quelques gouttes d'acide sulfurique provoque la formation immédiate de  $I_3^-$ . La réaction globale s'écrivant :



les ions  $H^+_{aq}$  participent à la réaction et il ne s'agit pas d'un phénomène catalytique.

La classification en catalyse homogène et hétérogène découle du choix des exemples précédents : la définition du catalyseur et son introduction est parfaitement logique. Par contre, celle de la notion d'autocatalyse nous semble beaucoup moins souhaitable : ce type de réaction est assez peu fréquent et surtout sa présentation aux élèves risque de semer la confusion dans leurs esprits puisque le catalyseur intervient dans le bilan de la réaction, ce qui est contraire à la définition.

L'importance de la grande surface de contact en catalyse hétérogène permet parfois une approche de l'adsorption. Elle facilite toujours la compréhension du phénomène d'empoisonnement du catalyseur.

Le fait que le catalyseur n'agisse pas sur les grandeurs thermodynamiques d'une réaction est indiqué dans tous les ouvrages : il est toujours précisé qu'un catalyseur ne peut déclencher une réaction impossible thermodynamiquement (le second principe ne figurant pas au programme, comment la notion d'impossibilité thermodynamique est-elle perçue par les élèves ?) ni déplacer un équilibre. Enfin, la sélectivité d'un catalyseur est toujours abordée bien qu'il soit impossible d'en proposer une explication simple. L'intérêt de présenter la sélectivité est néanmoins de suggérer la complexité de la réaction catalysée et d'introduire le chapitre consacré aux mécanismes réactionnels.

#### IV. Mécanismes.

Il est difficile, dans ce chapitre, de faire précéder l'interprétation par l'expérience. Il faut donc admettre que le bilan réactionnel n'est, le plus souvent, qu'une vue globale et qu'une réaction chimique correspond à un ensemble de plusieurs actes élémentaires. Encore faudrait-il que l'acte élémentaire soit correctement défini : tantôt c'est une « réaction qui a lieu réellement au niveau de la molécule » ou qui « ne met en jeu qu'un très petit nombre d'atomes ou d'ions », tantôt il s'agit d'une « réaction chimique dans laquelle le bilan de la réaction traduit le comportement des espèces qui réagissent à l'échelle de l'infiniment petit ».

Peut-être est-il encore préférable de ne pas tenter de fournir une définition mais de se contenter de signaler, comme on le

trouve dans l'un des ouvrages, que « la plupart des réactions comportent plusieurs étapes » (ou actes élémentaires). En outre, il existe une confusion fréquente assimilant la réaction élémentaire à une réaction simple ; rappelons que les réactions simples peuvent être définies comme des réactions obéissant aux lois cinétiques les plus simples (c'est-à-dire à un ordre un, deux, exceptionnellement trois) et qui, en apparence, semblent ne comporter qu'une seule étape [2].

Programme	Commentaires officiels	Remarques
<p>Mécanismes :</p> <p>Complexité des mécanismes réactionnels.</p>	<p>Le bilan réactionnel est une vue globale. Pour <math>H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl</math>, le mécanisme ne correspond pas à la simple rencontre de deux molécules.</p>	<p>Définitions diverses de l'acte élémentaire (parfois réaction élémentaire = réaction simple).</p>
<p>Un exemple : réactions en chaînes.</p>	<p>Exemple : <math>H_2 + Cl_2</math>. Définir : centre actif, initiation, propagation ou régénération, rupture.</p>	<p>Souvent limité à <math>H_2 + Cl_2</math> dans le cours. Parfois des exemples variés en exercices : Mécanismes : — de la catalyse, — d'une électrolyse, — de processus redox, conduisant à l'élargissement de la notion de centre actif.</p>
<p>Rôle des radiations.</p>	<p>Initiation photochimique.</p>	<p>Condition <math>h\nu &gt; E_{liaison}</math>. Un seul ouvrage explique pourquoi le chlore est dissocié par un flash et non l'hydrogène.</p>

Le mécanisme le plus souvent proposé à titre d'exemple est un processus radicalaire en chaînes linéaires, la réaction entre l'hydrogène et le chlore ; il permet de définir la notion de centre actif et de classer les étapes élémentaires (initiation, propagation, rupture). Si l'exposé est souvent limité à la synthèse de HCl dans le cours, les exercices proposent parfois des exemples plus variés (catalyse, électrolyse, oxydoréduction) et permettent ainsi l'extension de la notion de centre actif. Cet aspect positif des exercices d'application est malheureusement contrarié dans cer-

tains cas : en effet, si l'on demande à l'élève d'identifier les étapes d'initiation, propagation et rupture dans un mécanisme, il faudrait faire en sorte que ce mécanisme ne comporte que ces 3 types d'étapes ; ce n'est pas le cas du mécanisme de l'oxydation de l'hydrogène et l'on imagine la perplexité de l'élève devant classer l'étape  $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow OH^{\bullet} + {}^{\bullet}O$  puisqu'il s'agit d'un processus de ramification !

Plus grave, quoique moins déconcertant du point de vue de l'enseigné, lorsque l'on demande à l'élève d'établir un mécanisme faux : le schéma de la réaction entre  $H_2$  et  $Cl_2$  étant donné dans le cours, dire que le mécanisme de la réaction entre  $H_2$  et  $Br_2$  est comparable et demander de l'écrire ne peut conduire qu'à un résultat incomplet ; il ne suffit pas, en effet, de remplacer le symbole Cl par Br dans toutes les étapes, il faut encore tenir compte du processus  $H + HBr \rightarrow Br + H_2$  qui est précisément responsable de la complexité de la cinétique de la synthèse du bromure d'hydrogène.

Enfin, dans les exemples proposés, l'initiation étant photochimique, la plupart des manuels expliquent que l'énergie du photon reçue ( $h\nu$ ) doit être « suffisante ». L'inégalité  $h\nu \geq E_{\text{liaison}}$  n'est toutefois pas toujours introduite et c'est ainsi que l'on peut se demander pourquoi dans un mélange  $H_2 + Cl_2$ , sous l'action d'un rayonnement UV, c'est la liaison Cl-Cl qui se rompt et non H-H. Un seul ouvrage propose une explication de ce fait expérimental.

### C) QUELQUES REFLEXIONS D'ENSEIGNANTS OU REFLEXIONS DE QUELQUES ENSEIGNANTS.

Comment cette modification de programmes a-t-elle été ressentie par les professeurs de l'enseignement secondaire et quel leur semble être l'impact de ce changement sur les élèves ?

Pour nombre d'élèves, toute transformation chimique était par définition instantanée — cela en dépit de l'étude de l'estérification abordée l'année précédente en classe de première — le premier effet de l'étude de la cinétique aura été de leur retirer cette « idée reçue ». La plupart des élèves ont également été sensibles aux expériences qui leur ont été présentées : simples pour la plupart (expérience de la bouteille bleue, du soleil couchant, de l'horloge chimique), elles semblent plus attrayantes qu'une série de mesures suivie d'un tracé de courbe, c'est du moins l'impression des quelques enseignants interrogés [3]. Ces derniers ont été surpris par l'approche qualitative qu'il leur était demandé d'effectuer, approche contrastant beaucoup avec les souvenirs essentiellement « mathématiques » qu'ils pouvaient avoir. Ils pensent que cette approche qualitative laisse aux élèves une meil-

leure « chance d'adaptation aux cours d'Université supposés d'un niveau théorique élevé ». Mais quelle est la réaction de l'enseignant du Supérieur à cette modification de programmes ? A la simple lecture du programme, il est effrayé par le nombre et la nature des sujets abordés : catalyse, réactions en chaînes, cinétique photochimique, méthodes de cinétique rapide, tous ces sujets ne figuraient jusqu'à présent qu'au programme des seconds cycles des Universités. Si une lecture plus poussée lui montre l'aspect essentiellement qualitatif souhaité en classes terminales, il lui reste à s'interroger sur les conséquences de cette modification des programmes, et plus précisément sur les apports de l'introduction de la cinétique dans le secondaire telle qu'elle est réalisée actuellement ? Il semble que l'on puisse répondre que tous les élèves seront désormais conscients de la non instantanéité de nombreux processus chimiques de l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction et auront une idée de la catalyse, cela qu'ils poursuivent ou non des études scientifiques. Pour ceux qui s'engageront plus avant dans l'étude des Sciences physiques, l'approche quantitative sera sans doute facilitée par l'avant-goût qualitatif qui leur aura été donné. Pour les autres apports, il semble prématuré de pouvoir les évaluer ; l'enseignant aura bientôt tout loisir de tester la solidité des acquis auprès du nouveau contingent de bacheliers.

### CONCLUSIONS.

L'idée directrice qui semble avoir guidé nos responsables des programmes est sans doute de ne pas manier prématurément les concepts. L'ampleur du programme et l'aspect essentiellement qualitatif sous lequel il est abordé, déroulant au premier abord, ne s'expliquent que dans cette optique. Encore faut-il pouvoir intéresser sans trop sécuriser ni décourager. L'examen relativement détaillé que nous venons d'effectuer montre qu'à l'exception de quelques points de détail, la façon dont la cinétique est abordée dans les différents ouvrages de cours est dans l'ensemble assez satisfaisante, tout au moins pour un lecteur averti. En vait-il de même en ce qui concerne le jeune bachelier ? Nous n'avons pas les éléments de réponse suffisants pour l'instant.

Notons enfin qu'une grande partie des élèves du secondaire accède aux classes préparatoires et à l'enseignement supérieur et qu'il serait souhaitable que le lien entre ces deux enseignements soit substantiellement renforcé.

---

## LISTE DES OUVRAGES CONSULTÉS

- H. BERNARD, A. SAISON, G. AVOND, H. LE BAIL, Editions Nathan.  
C. MOREAU, B. et L. PRAUD, Editions Belin.  
F. BLAIN, J.-Y. MAGNA, F. MARTIN, Editions Hachette.  
A. CUNNINGTON, P. LEBRUN, C. MESNIL, R. VOGEL, Editions Hatier.  
R. DIDIER, R. VENTO, Editions Armand Colin.

## REFERENCES

- [1] M. NICLAUSE et G.-M. CÔME. — *Cinétique chimique*. Les Techniques de l'Ingénieur, p. J. 1100.  
[2] J.-C. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE et J.-P. SAWERYSYN. — *Problèmes de Cinétique chimique*. Masson, 1980.  
[3] MM. M. CARIN, Lycée Technique Baggio, Lille ; LEGRAND, Lycée Technique de Douai.
-