



ANALYSE EPISTEMOLOGIQUE DU THEME « EVOLUTION DES SYSTEMES CHIMIQUES » DANS LE PROGRAMME DE CHIMIE AU BACCALAUREAT MAROCAIN

EPISTEMOLOGICAL ANALYSIS OF THE « CHEMISTRY SYSTEMES EVOLUTION » IN CHEMISTRY CURRICULA OF MOROCCAN BACCALAUREAT

Ali Ouasri

Laboratoire de Recherche Scientifique et Innovation Pédagogique (LReSIP); Centre Régional des Métiers de
l'Education et de la Formation, Madinat Al Irfane, B.P. 3210, Rabat; Maroc

(ORCID : 0000-0002-7145-7759)

This is an open access article under the [CC BY-NC-ND](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) license.



Résumé : Cet article développe une analyse épistémologique de l'évolution des systèmes chimiques relevant du programme de chimie au Baccalauréat au Maroc en rapport avec les notions de transformations non totales, équilibre chimique, et critère d'évolution spontané. Lors d'une transformation non totale, toutes les espèces sont encore présentes à l'équilibre chimique; il n'y a plus de raison simple, issue du registre empirique, pour expliquer l'arrêt de ce type de transformations. En vue de chercher des explications à l'arrêt de la transformation non totale dans l'interprétation faite, de cette transformation, dans le registre des modèles, nous avons présenté et décrit les contenus du registre empirique, du registre modèles, et du registre théorique. L'évolution d'un système chimique est abordée sous deux aspects, cinétique et thermodynamique, relevant de deux champs théoriques, et donc deux modèles différents. L'adoption d'une approche thermodynamique consistant à comparer le quotient de réaction du système dans un état donné à la constante d'équilibre permet de prévoir et expliquer le sens d'évolution d'un système chimique. Cependant, l'approche cinétique permet d'aborder le caractère dynamique des états d'équilibre chimique.

Mots-clés : Transformation chimique non totale, registre empirique, registre des modèles, registre théorique, épistémologique, thermodynamique, cinétique, quotient de réaction, constante d'équilibre.

Digital Object Identifier (DOI): <https://doi.org/10.5281/zenodo.8007795>

Abstract: This manuscript aims to develop an epistemological analysis of the evolution of chemical system in the chemistry program at Baccalaureate class in Morocco in terms of the non-complete transformations, the chemical equilibrium, and the criteria of spontaneous evolution notions. During a non-complete transformation, all species are still presents in the chemical equilibrium; there is no simple reason arising from the empirical register to explain the transformation stopping. This analysis presents the contents of the empirical register, the register of models and the theoretical register. It allowed to look for explanations of the non- complete transformation stopping in the interpretation made, for this transformation, particularly in the register of models. The chemical system evolution is approached under two aspects, kinetic and thermodynamic, issued from two theoretical fields, and so two different models. Indeed, a systematic procedure, arising from the thermodynamic approach, and consisting of comparing the quotient of reaction of the system, in a given state, to the equilibrium constant, allowed to expect and explain the chemical system evolution sens; while, the kinetic approach illustrates the dynamic character of the chemical equilibrium states.

Keywords: Non-complete chemical transformation, Empirical register, Register of models, Theoretical register, Epistemological, Thermodynamical, Kinetic, Quotient of reaction, Equilibrium constant,

1 Introduction

La réforme des curricula constitue l'entrée stratégique des réformes du système enseignement-apprentissage; c'est dans ce contexte que la révision des programmes a été menée par le ministère de l'Education Nationale au Maroc dans les dernières décennies. Le cycle secondaire qualifiant (lycée) au Maroc compte trois niveaux: Tronc commun, première année Baccalauréat et deuxième année Baccalauréat (Bac terminale). Les programmes scolaires au lycée ont été modifiés dès la rentrée scolaire 2005 pour le Tronc Commun, en 2006 pour la première année Bac, et en 2007 pour la deuxième année Bac. Les programmes (2007) des Sciences Physiques au Bac terminale ont pour trame commune l'étude de l'évolution temporelle des systèmes. Le programme de chimie propose une approche renouvelée des transformations chimiques qui explore autrement l'évolution des systèmes chimiques (Ouasri, 2022; Ouasri, 2016).

L'enseignement de l'évolution des systèmes chimiques, amorcé dès la classe de Tronc commun, avec les notions d'état initial et d'état final d'un système chimique en évolution, est conçu dans les programmes de chimie au Baccalauréat (sciences expérimentales, sciences et technologies) sous l'aspect cinétique (Partie 1 du programme : transformations rapides et transformations lentes d'un système chimique) et thermodynamique (Partie 3 du programme : sens d'évolution d'un système chimique) (Ouasri, 2022). Les auteurs de ces programmes ont proposé cette approche de l'évolution des systèmes chimiques, inspirée du programme de chimie au Baccalauréat adopté en France en 2002.

En vue de préciser comment de telles indications traduisent-elles les intentions des auteurs des programmes, Kermen (2007) avait effectué une analyse didactique du programme de chimie (2002) en terms des objectifs de connaissances et de raisonnement afin de présenter d'une part le contenu scientifique adopté sur l'évolution des systèmes chimiques aussi bien d'un point de vue thermodynamique que cinétique, et d'autre part le savoir à enseigner en classe de Baccalauréat française à travers les différentes rubriques dont les compétences exigibles. Dans le contexte marocain, la structure du programme de chimie au Baccalauréat (2007) a été analysée en termes

de rapports didactiques entre contenus, activités, extraits des orientations pédagogiques, et compétences associées à l'enseignement de l'évolution des systèmes chimiques, en identifiant dans les orientations pédagogiques les savoirs à enseigner pour les trois thèmes de l'évolution des systèmes chimiques : Transformations chimiques non totales, équilibre chimique, et critère d'évolution spontané (Ouasri, 2022).

La compréhension des intentions didactiques des auteurs d'un programme permet à un enseignant l'approfondissement du contenu disciplinaire, l'appropriation du programme, et la construction de nouvelles représentations du contenu à enseigner, surtout quand ce contenu est modifié de manière profonde. Ainsi, nous explorerons certaines composantes nécessaires au développement des connaissances pédagogiques du contenu relatif à « l'évolution des systèmes chimiques », essentiellement au profit des enseignants, à savoir leur connaissance du contenu disciplinaire, leur perception des enjeux autour desquels s'articule le programme.

La perception des intentions didactiques des auteurs des programmes par les enseignants a été étudiée par Hirn (1995) et Couchoron et al. (1996), qui avaient caractérisé l'écart important entre les intentions didactiques des auteurs du programme et les représentations que se faisaient certains enseignants. Ils ont montré que les habitudes professionnelles des enseignants constituent une limite, voir un handicap, à la perception des nouveautés lors de la modification des programmes. Pour remédier à ce problème, des études didactiques sur les connaissances professionnelles des enseignants ont été réalisées au niveau du contenu disciplinaire à enseigner. En effet, Martin del Pozo (1994) a proposé une définition du savoir professionnel nécessaire à l'enseignement d'un contenu, comprenant trois aspects principaux:

- la connaissance du contenu disciplinaire et du champ conceptuel qui lui est associé,
- la connaissance des conceptions des élèves pour définir les objectifs-obstacles,
- la connaissance du savoir scolaire déjà élaboré, i.e. le programme mis en jeu, les manuels scolaires et les documents pédagogiques portant relater des innovations.

Martin del Pozo (2001) relie ces composantes à la notion de Pedagogical Content Knowledge (PCK), soit les connaissances pédagogiques du contenu selon Shulman (1986).

De point de vue épistémologique (organisation des connaissances), l'analyse du programme de chimie au Baccalauréat Marocain porte sur la présentation de la structure du savoir à enseigner (thème de l'évolution chimique) en termes de registre empirique, registre des modèles, et registre théorique. Ce programme introduit les transformations chimiques non totales; les élèves n'ont été confrontés auparavant qu'à des transformations totales, dont l'arrêt de l'évolution du système chimique est dû à l'épuisement de l'un des réactifs, réactif limitant. Pour une transformation non totale, toutes les espèces chimiques sont encore présentes à l'équilibre chimique; il n'y a plus de raison simple, issue du registre empirique, pour expliquer l'arrêt de la transformation chimique. Il faut alors chercher des explications à cet arrêt dans l'interprétation de la transformation dans le registre des modèles physico-chimiques, utilisés ici pour des préoccupations de l'enseignement.

Le présent article se veut un essai d'analyse épistémologique du thème « évolution chimique » pour en préciser certaines enjeux didactiques et scientifiques, auxquelles devrait satisfaire le curriculum de l'enseignement de la chimie au Baccalauréat Marocain. Pour ce faire, nous présentons tout d'abord la problématique, puis le cadre de l'étude, et l'analyse, avant de conclure par une mise au point scientifique des notions: transformations non totales, critère d'évolution, et état d'équilibre.

2. Problématique

L'analyse épistémologique du savoir à enseigner dans le programme de chimie au Bac sera présentée en termes de registre théorique, registre des modèles, et registre empirique. Dans ce programme, l'évolution des systèmes chimiques est abordée sous deux aspects, thermodynamique et cinétique (Ouasri, 2022), auxquels correspondent des champs théoriques différents, et donc des modèles différents. La confrontation des contenus du programme au savoir scientifique de référence permet de conclure que trois modèles physico-chimiques sont évoqués de manière plus au moins explicite: un modèle thermodynamique pour prévoir et expliquer le sens d'évolution des systèmes chimiques; les deux autres modèles cinétiques concernant la vitesse des transformations chimiques ont pour objectif l'explication qualitative à deux niveaux distincts: macroscopique et microscopique.

La comparaison des contenus du programme au Bac aux contenus enseignés dans les programmes des classes antérieures montre que trois thèmes (les transformations non totales des systèmes chimiques, le critère d'évolution spontané, et l'état d'équilibre chimique) constituent des nouveautés conceptuelles pour les élèves. L'analyse du contenu et la prise en compte des intentions didactiques affichées par le programme nous permettent de considérer ces thèmes comme des enjeux fondamentaux du programme (Kermen et Meheut 2008, Ouasri, 2022). Cette considération peut se décliner selon chaque thème de façon suivante:

- La transformation d'un système chimique se distingue par deux réactions chimiques (directe et inverse) qui permettent de la modéliser. Les auteurs du programme de Bac ne mettent pas cet aspect en lumière alors qu'ils l'avaient fait dans le programme de Tronc commun pour la transformation totale modélisée par une seule réaction chimique.
- Le critère d'évolution est associé au fait que la plupart des systèmes chimiques évoluent vers un état d'équilibre, une vue qui fait rupture avec ce qui prévalait dans l'ancien programme où deux procédures différentes étaient utilisées selon que la transformation est d'acido-basique ou d'oxydo-réduction, et sans la prise en compte de la composition initiale du système.
- L'interprétation de l'état d'équilibre est l'occasion d'utiliser les trois modèles qui seront mis en lumière par cette analyse; ce qui n'est pas mis en avant par le programme.

Ces trois thèmes seront explicités en vue de mettre en évidence en quoi ces différents thèmes constituent des enjeux du programme.

La mise en œuvre du savoir à enseigner renvoie aux difficultés que peuvent avoir les élèves pour distinguer le registre des modèles du registre empirique, i.e. pour appréhender les passages lors de l'enseignement entre ces deux registres (Ouasri, 2016). Cette distinction trouve semble être pertinente dans la classe Bac où la transformation chimique est modélisée par deux réactions inverses, ce qui exige de distinguer entre « transformation chimique » et « réactions chimiques ». Une autre façon de distinguer entre les deux registres consiste à proposer un cas où la prévision d'évolution d'un système issue de l'application du critère d'évolution n'est pas cohérente avec les données relevant du registre empirique (cas limite).

3. Cadre d'analyse du programme d'un point de vue épistémologique

Le programme de chimie au Bac traite de l'évolution des systèmes chimiques, thème abordé dès la classe Tronc Commun, avec les notions « état initial et état final » d'un système chimique: l'évolution d'un système chimique y est décrite comme une succession des états par lesquels passe ce système; chaque état est caractérisé par les valeurs de grandeurs variables, en particulier les quantités de matière des réactifs et des produits.

L'évolution des systèmes chimiques se traite dans le programme de chimie au Bac de manière développée, sous l'aspect cinétique et thermodynamique, qui introduit une procédure systématique permettant de prévoir et d'expliquer le sens d'évolution d'un système chimique, en comparant le quotient de réaction du système, dans un état donné, à la constante d'équilibre (Ouasri, 2022). L'introduction du quotient de réaction permet de proposer un critère d'évolution à caractère très général (Davous et al., 2002). D'autre part, une approche cinétique permet d'aborder le caractère dynamique des états d'équilibre chimique.

Dès le Tronc Commun, le programme préconise une distinction entre la transformation subie par le système et la réaction chimique qui modélise cette transformation, i.e. une différenciation nette entre le registre empirique et celui des modèles, entre « transformation chimique d'un système » et « modélisation de la transformation par une réaction chimique », soit entre description phénoménologique et description modélisante selon les auteurs des programmes de chimie en France (Davous et al., 2003), qui reprenaient une préoccupation déjà affichée par les auteurs des programmes antérieurs (Goffard, 1994) sur l'importance qu'il fallait accorder à la notion de modèle, en particulier par le double regard macroscopique-microscopique que doivent promouvoir certaines activités (Davous et al., 2003).

L'analyse du contenu du programme de chimie au Bac Marocain consiste à expliciter les relations entre les modèles d'une part et les phénomènes d'autre part. Elle portera sur la modélisation de l'évolution des systèmes chimiques, i.e. la mise en relation du registre empirique avec le monde des modèles, des théories et représentations symboliques permettant de les décrire. De telles représentations décrivent le système dans un langage plus ou moins abstrait, qui peut être défini comme un système cohérent et structuré de notions reliées entre elles par certaines règles d'organisation pouvant être traduites sous forme de relations littérales, de lois, d'équations numériques (Waliser, 1977; Robardet et Guillaud, 1994).

La modélisation met en relation deux domaines (deux mondes) : le premier est le « champ expérimental de référence » selon Robardet et Guillaud (1994), ce que Tiberghien (1994) désigne par « monde des objets et événements », et Martinand (1992) par « référent empirique » ; le second est celui des théories et modèles dont dispose un individu, soit la matrice cognitive qui réfère aux aspects théoriques et aux modèles des situations matérielles étudiées (Martinand, 1994, 1995), il permet la construction d'une représentation des nouveaux objets et phénomènes observés. Le Maréchal (1999) parle d'objets et d'événements reconstruits. La mise en relation des différents objets de savoirs décrits à l'aide de différents langages symboliques permet de conceptualiser le phénomène étudié.

Des recherches sur l'enseignement-apprentissage de la modélisation en sciences avaient analysé la relation dialectique entre expérience et théorie mise en jeu en un processus de « va-et-vient » complexe lors de la construction des connaissances (Martinand, 1992, 1994, 1995). Ce qui permet de proposer un schéma dynamique qui articule un référent empirique, une élaboration interprétative et une matrice cognitive montrant cette dialectique et la complexité de ce processus. L'analyse épistémologique du programme de chimie de Bac tient compte de trois registres: le registre théorique, le registre des modèles et le registre empirique. En effet, un modèle fait toujours fonction de médiateur entre un champ théorique dont il est une interprétation et un champ empirique dont il est une formalisation (Sinaceur, 1999).

* **Registre empirique** comporte deux niveaux, le premier illustre les objets chimiques et techniques (liquide, conductimètre...) et les événements (mélange de deux liquides change de couleur, conductivité d'un liquide

varie...). Si on place une plaque de Zinc dans une solution de sulfate de cuivre, au bout d'un certain temps le liquide bleu devient quasiment incolore et la plaque est recouverte d'un dépôt solide rougeâtre. Le deuxième niveau fait intervenir les espèces chimiques subissant une transformation chimique, et qui devaient y être caractérisées par leur nom, leur formule chimique, leur état physique dans les conditions de l'expérience et leur quantité de matière. Ainsi, ils se forment du cuivre et des ions Zinc (II) et des ions cuivre (II) disparaissent. Un bilan qualitatif des espèces présentes initialement et de celles formées après le changement observé peut être élaboré. Le second niveau est alors une description du monde qui caractérise le système en termes d'espèces chimiques, et les événements en termes de transformations chimiques; ce qui constitue une deuxième étape de la représentation du monde. Selon Martinand (2002), on peut accorder un statut empirique à ce deuxième niveau de représentation dans la mesure où il s'appuie sur des savoirs disponibles issus de processus antérieurs de conceptualisation, ou d'abstraction inconsciemment projetés sur la réalité sans questionnement sur leur origine et leur validité. Le registre empirique est une description de la réalité, une restitution des phénomènes indiquant comment les événements s'enchaînent les uns aux autres (Soler, 2000). Il est commun au trois modèles: thermodynamique, cinétique macroscopique, et cinétique microscopique; ce qui devait assurer la distinction entre les deux registres, registre empirique et registre des modèles (Larcher, 1994a).

* **Registre des modèles:** plusieurs chercheurs (Host, 1989, Johsua et Dupin, 1993; Robardet et Guillaud, 1997; Laugier et Dumon, 2000) reconnaissent aux modèles trois fonctions: représentation, explication et prévision des phénomènes. La représentation suppose des correspondances entre objets théoriques et ceux du réel. Certains auteurs évoquent le morphisme entre le système étudié et le modèle (Walliser, 1977) ou entre la structure praxéologique et la structure théorique (Johsua et Dupin citant Halbwachs, 1993). Walliser (1977) considère que le passage du système au modèle nécessite un code de modélisation. Ainsi, pour effectuer une interprétation de l'évolution d'un système chimique, on ne fait figurer dans l'équation chimique que les espèces dont la quantité varie au cours de l'évolution du système; on ne fait intervenir les solides dans l'expression du quotient de réaction d'un système chimique. Le modèle permet d'expliquer les phénomènes observés, ce qui donne à l'enchaînement des événements une raison relative au registre des modèles (Soler, 2000). Ce type d'explication est de nature nomologico déductive (Soler, 2000; Barberousse, Kistler et Ludwig, 2000): l'événement observé peut se déduire d'un énoncé général (une loi) et des conditions initiales relatives à la situation observée. Or, l'énoncé général ou les conditions initiales ne permettent pas seuls de produire l'explication. La prévision des phénomènes peut être appliquée lorsqu'on ne connaît pas les événements susceptibles de se produire, mais uniquement les conditions initiales et l'énoncé général. On peut alors prévoir ce qui serait, et effectuer une simulation à l'aide du modèle. Bachelard (1979) disait qu'on demande au modèle de fonctionner par soi, comme dans un automatisme auquel provisoirement nous ne serions pas mêlés. Mais cela peut conduire à une incohérence entre prévision et événement; d'où viennent les limites du fonctionnement du modèle. Bachelard a précisé que cela peut se produire car le modèle représente seulement certaines propriétés du réel dont la complexité des propriétés ne permet pas l'entière compréhension par la science. Halbwachs (1973) a souligné que le rapport d'adéquation entre modèle et situation n'est jamais exact et définitif.

* **Registre théorique:** Le terme théorie est réservé à un ensemble de savoirs structurés relatifs à un registre empirique global et vaste (Bachelard, 1979; Johsua et Dupin, 1993) tandis que le terme de modèle est utilisé pour

des savoirs ayant un usage plus local dans un champ plus restreint (Bachelard, 1979; Robardet et Guillaud, 1997); ces savoirs évoquent éventuellement différents registres théoriques et empiriques. La thermodynamique des processus irréversibles s'intéresse aux phénomènes irréversibles; un modèle d'interprétation de l'évolution des systèmes chimiques ne concerne que les phénomènes chimiques. Le registre empirique peut être restreint aux transformations des systèmes fermés se produisant à température et pression constantes, ce qui correspond à un modèle plus simple.

4. Analyse épistémologique de l'évolution des systèmes chimiques dans le programme

Considérant le cadre d'analyse déjà présenté, nous essayons d'analyser le programme de chimie au Bac, d'un point de vue de modélisation en rapport avec l'évolution des systèmes chimiques et les nouvelles notions qui lui sont associés: transformations non totales, critère d'évolution spontanée, et état d'équilibre chimique. Nous présentons le contenu du registre empirique, du registre des modèles, et d'une manière brève le contenu du registre théorique.

4.1. Registre empirique

Les auteurs du programme de chimie, classe Tronc commun, ont proposé un schéma (Figure 1) qui illustre une description empirique d'une transformation chimique totale.

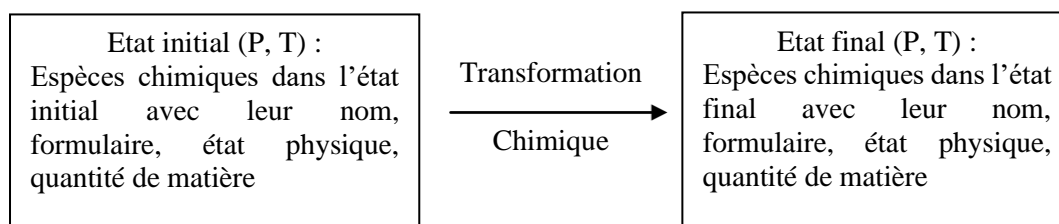


Figure 1. Description empirique d'une transformation chimique totale.

La présentation du programme de chimie au Bac montre que le registre empirique concerne les systèmes chimiques faisant intervenir des transformations acido-basiques, d'oxydo-réduction et d'estérification-hydrolyse. Au contraire au Tronc commun, nous ne trouvons pas dans le programme de Bac des schémas ou des figures qui illustrent dans le registre empirique une transformation non totale, qui constitue une nouveauté conceptuelle à ce niveau. C'est pourquoi, nous nous limitons à l'étude des interprétations possibles qui y ont été faites d'une transformation chimique non totale dans le registre des modèles.

4.2. Registre des modèles

Dans le programme de chimie (Bac terminale), l'évolution des systèmes chimiques est abordée de deux points de vue: cinétique portant sur la vitesse avec laquelle le système évolue, et thermodynamique s'intéresse à la détermination du sens d'évolution. A ces deux points de vue correspondent deux champs théoriques différents, et deux modèles différents.

L'examen du contenu de ce programme en termes de savoir de référence concernant les aspects thermodynamiques et cinétiques nous amène à tenir compte de trois différents modèles. Avant de voir en quoi l'utilisation de ces modèles permet d'apporter des explications différentes, il convient de préciser leurs éléments constitutifs.

- Un modèle thermodynamique emprunte à la thermodynamique des processus irréversibles, du second principe, et comporte deux éléments, l'équation chimique symbolisant un couple de deux réactions inverses l'une de l'autre, et le critère d'évolution consistant à comparer le quotient de réaction du système, dans l'état considéré, à la constante d'équilibre.

- Un modèle cinétique macroscopique, s'inspirant de la théorie cinétique chimique, comprend l'équation chimique qui regroupe la réaction directe et la réaction inverse, ainsi que les vitesses de ces deux réactions. La comparaison de ces vitesses permet de justifier a posteriori un sens d'évolution ou une absence d'évolution du système chimique mis en jeu.

- Un modèle cinétique microscopique qui inspire de la théorie des collisions l'idée de chocs efficaces et de la théorie complexe activé son champ d'application (les solutions et les gaz). Ce modèle représente le système chimique comme étant un ensemble de particules en mouvement incessant qui, à suite aux chocs particuliers « chocs efficaces », changent de nature (des liaisons sont rompues, d'autres se forment, des électrons sont transférés).

Nous allons tout d'abord rappeler les caractéristiques principales de ces trois modèles, puis nous discuterons ce que le programme en retient.

4.2.1. Equation chimique symbolisant le couple de réactions inverses

La modélisation et l'interprétation de la transformation chimique d'un système s'effectuent à l'aide d'une équation chimique ou équation de réaction, notée (équation 1):



Cette équation symbolise un couple de réactions chimiques inverses. Cela signifie que, dans le cas d'une évolution dans le sens direct, les espèces (A et B) disparaissent et (C et D) se forment dans des proportions données par les rapports des nombres stoechiométriques (a et b) et (c et d), respectivement. L'équation chimique joue le même rôle pour une évolution dans le sens inverse où la disparition des espèces C et D se fait dans des proportions données par le rapport des nombres c et d, et la formation des espèces A et B se fait dans des proportions déterminées par le rapport des nombres a et b.

Le couple de réactions chimiques inverses, « l'équation de réaction », semble être un modèle qui permet d'interpréter de manière unificatrice (Méheut and Chomat, 1990) toutes les transformations chimiques mettant en jeu A, B, C et D quelles que soient leur quantité en présence initialement. Le couple de réactions inverses, tel qu'il a été formulé, indique que rien ne se passera dans le cas où A et D (ou A et C) sont par exemple en présence initiale. Par ailleurs, cette formalisation ne suffit pas pour prévoir, justifier, un sens d'évolution dans le cas où toutes les espèces A, B, C et D sont initialement présentes; ce n'est donc que le premier élément du modèle de l'évolution d'un système chimique.

4.2.2. Le modèle thermodynamique

a) Structure du modèle thermodynamique: Le modèle thermodynamique renferme deux éléments essentiels: l'équation chimique symbolisant le couple de réactions inverses et le critère d'évolution dont la mise en œuvre consiste à comparer la valeur du quotient de réaction du système dans un état donné, à la valeur de la constante

d'équilibre. À l'équation de réaction chimique précédente correspond le quotient de réaction suivant:

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Si le quotient de réaction initiale $Q_{r,i}$ est différent de la constante d'équilibre, le système peut évoluer selon trois cas possibles :

- $Q_{r,i} < K$, l'évolution du système est envisageable dans le sens direct.
- $Q_{r,i} > K$, l'évolution du système est envisageable dans le sens inverse.
- $Q_{r,i} = K$, le système est en état d'équilibre chimique et ne peut donc évoluer.

Dans cette formulation, si la composition de l'état initial du système est inconnue, la valeur du quotient de réaction est indéterminée; le critère d'évolution ne peut être mis en œuvre. Dans le programme de terminale, le critère d'évolution est présenté sous cette forme qui consiste en la comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre.

b) Fonctionnement et limites du modèle thermodynamique: Pour une transformation qui met en jeu les espèces A, B, C, D (ou certaines d'entre elles), appliquer le critère peut être vu comme une succession d'étapes. Connaissant la composition du système, on peut consulter l'équation de réaction pour envisager la possibilité des réactions chimiques entre les espèces en présence (si par exemple C ou D est absent, pas de possibilité dans le sens inverse). On donne l'expression du quotient de réaction, qui est étroitement lié à l'écriture de l'équation chimique; puis on calcule la valeur du quotient de réaction dans l'état considéré afin de mettre en œuvre le critère d'évolution par une comparaison de cette valeur à la constante d'équilibre. Cela permet d'expliquer ou de prévoir le sens d'évolution du système, le cas échéant, ou son absence d'évolution. La caractérisation de l'état final dans les termes du modèle permet de constituer une « description seconde » (Martinand, 2002) du registre empirique, le tableau d'évolution ou d'avancement. Le fonctionnement du modèle thermodynamique tel qu'il a été décrit par Kermen (2007) est illustré sur la figure 2.

Ce modèle fait alors intervenir cinq étapes:

- Confrontation composition-équation: vise à s'assurer que parmi les espèces initialement présentes certaines sont susceptibles de réagir; on suppose donc de confronter l'équation de réaction à la composition initiale du système chimique.
- Expression et calcul du quotient: consiste à exprimer et calculer le quotient de réaction initial du système; cela nécessite la connaissance des états physiques des espèces mises en jeu. Les quantités de matière des solides sont à écarter alors que celles des solutés sont à retenir pour calculer les concentrations, et puis le quotient de réaction.
- Sens conditionnel: consiste en la comparaison du quotient de réaction initial à la constante d'équilibre: le sens de l'évolution de la transformation chimique est déduit selon l'inégalité obtenue. A ce niveau du raisonnement, on détermine un sens conditionnel, puisqu'on n'a pas encore fait la synthèse avec le résultat de la première étape.
- Confrontation composition-sens: vise en confrontant les résultats de la première et de la troisième étape, i.e. en regardant la composition du système, à vérifier que le sens d'évolution prévu est réalisable.

- Calcul de la composition finale: consiste à déterminer la composition de l'état final, en écrivant que le quotient de réaction dans l'état final est égal à la constante d'équilibre; ce qui permet de calculer l'avancement final et de compléter le tableau d'avancement du système.

Le modèle thermodynamique permet d'expliquer et prévoir le sens d'évolution d'un système chimique grâce au critère d'évolution; il permet aussi une nouvelle représentation de la transformation du système, le tableau d'avancement, après détermination de l'avancement final. En effet, si l'avancement final calculé est supérieur à l'avancement maximal, le quotient de réaction ne peut être égal à la constante d'équilibre, ce qui constitue une limite du fonctionnement du modèle thermodynamique.

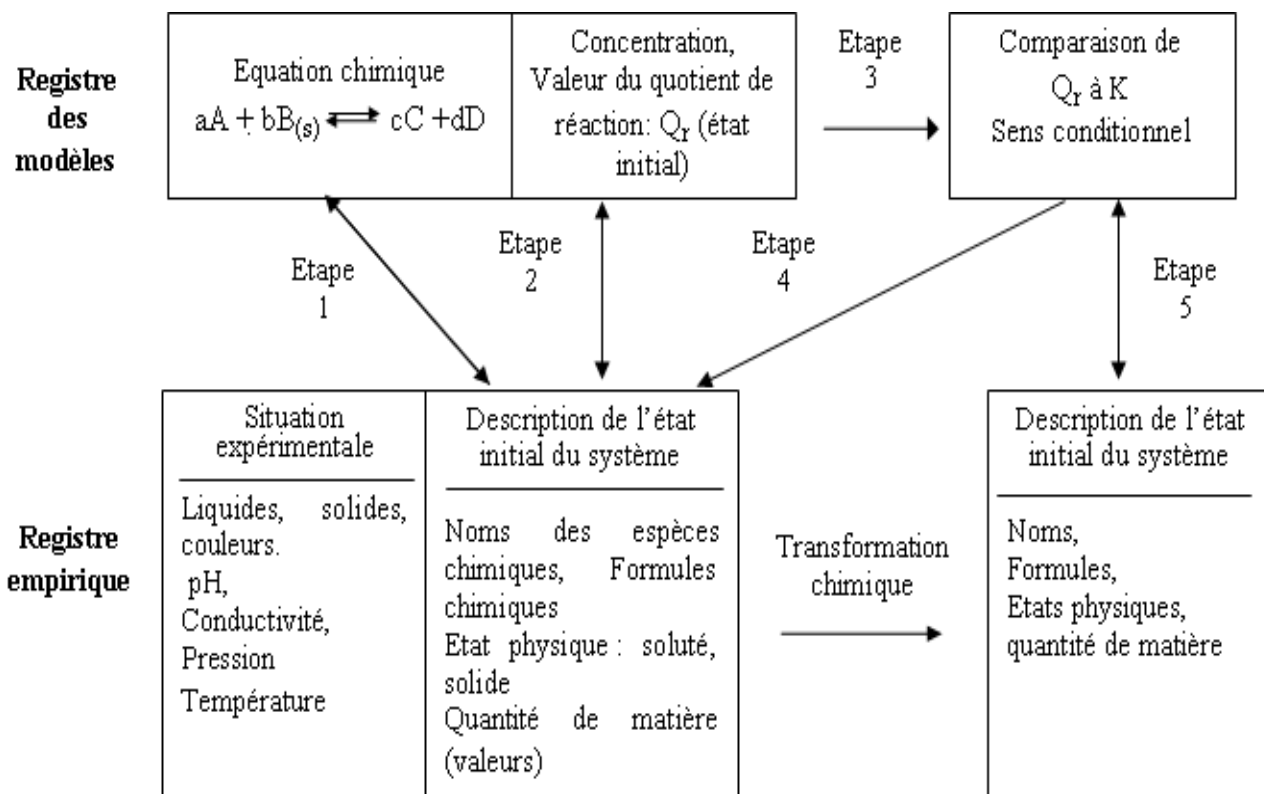


Figure 2. Schéma du fonctionnement du modèle thermodynamique (Kermen, 2007).

Ce modèle connaît alors des limites d'application que le programme de chimie (Bac) ne met pas en lumière. Prenons par exemple, le cas d'un système pour lequel, dans l'état initial, l'espèce solide B n'y existe pas alors que seuls les trois solutés sont présents. La valeur initiale du quotient de réaction est calculée, si elle est inférieure à la constante d'équilibre, le critère d'évolution prévoit une évolution dans le sens direct qui est impossible à réaliser en raison de l'absence d'espèce B qui devrait réagir avec A. Un autre cas limite survient lorsque le solide B est initialement présent, mais en quantité insuffisante pour que le quotient de réaction devienne égal à la constante d'équilibre.

4.2.3. Structure et fonction du modèle cinétique macroscopique

Dans le cadre de l'approche cinétique macroscopique, la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse ne peuvent être déterminées que si chacun des processus inverses a lieu en l'absence de l'autre; chose qui peut être conçue à l'état initial, lorsqu'on part d'un système ne contenant que les « réactifs » ou que les « produits

». La transformation chimique est représentée par les deux réactions inverses et l'évolution de la concentration d'une espèce au cours du temps n'est que le résultat global de ces deux processus. A un instant donné on ne peut alors accéder expérimentalement qu'à la vitesse globale de la réaction qui est la différence entre les deux vitesses précédemment évoquées. Selon que l'évolution ait lieu dans le sens direct ou dans le sens inverse, la vitesse de la réaction directe est supérieure ou inférieure à la vitesse de la réaction inverse. La structure du modèle cinétique macroscopique est alors sous la forme suivante: soit la réaction chimique:



On note par 1 le sens direct et par -1 le sens inverse; donc v_1 vitesse de la réaction directe, v_{-1} vitesse de la réaction inverse.

- Si le système évolue dans le sens direct alors $v_1 > v_{-1}$.
- Si le système évolue dans le sens inverse alors $v_{-1} > v_1$.
- Si le système est en équilibre chimique alors $v_{-1} = v_1$.

Ce modèle logico-mathématique (Kermen, 2007) n'a aucun caractère prédictif si l'on ne connaît pas les lois de vitesse des deux réactions inverses, puisqu'on ne dispose pas de théorie générale sur les vitesses de réaction (Vidal et Lemarchand, 1988). La connaissance de l'équation ne permet pas de dire quelles sont les expressions des vitesses des réactions inverses, ni de prévoir laquelle est supérieure, ou inférieure, à l'autre pour un état du système.

Le modèle cinétique macroscopique n'a donc qu'un caractère explicatif. Une fois le sens d'évolution est déterminé grâce au modèle thermodynamique, il est possible de dire laquelle des deux vitesses est supérieure à l'autre. Quand le système atteint un état d'équilibre chimique, ce modèle permet d'expliquer pourquoi la composition du système ne change pas alors que toutes les espèces susceptibles de réagir sont encore présentes: les deux processus antagonistes ayant lieu simultanément à vitesses égales, alors leurs effets se neutralisent. A noter que, dans le libellé du programme de chimie au Baccalauréat, la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse n'ont été pas mentionnées.

4.2.4. Description et fonctions du modèle cinétique microscopique

Un système chimique est considéré, selon le modèle cinétique microscopique, comme un ensemble contenant un nombre important (de l'ordre du nombre d'Avogadro) d'entités chimiques, de différentes natures, qui se heurtent sans cesse. Les collisions efficaces sont à l'origine de la formation de nouvelles entités qui résultent soit d'une recombinaison des entités (atomes, ions ou molécules) primitives ou d'une redistribution. D'une manière générale, pour les réactions non élémentaires, dont l'équation est de type:



Il n'est pas toujours possible de designer quels sont les chocs efficaces, s'ils mettent en jeu une entité A et une entité B ou plusieurs (pas plus de trois entités), si un tel choc conduit directement aux entités C et D ou au contraire à des intermédiaires réactionnels. Ainsi, au cours de chocs efficaces, les entités changent de nature, et tant que le système évolue les chocs efficaces conduisent globalement à la formation de C et D (si l'évolution est dans le sens direct). Lorsque le système atteint l'état d'équilibre chimique, des chocs efficaces de toute nature continuent à

avoir lieu, avec des fréquences telles que la population de chaque espèce chimique est constante, puisqu'il n'y a plus d'évolution macroscopique.

Dans ce modèle, on s'intéresse aux interactions entre particules donnant lieu aux chocs qui soit conduisent à de nouvelles entités soit ne les modifient pas. Ce qui permettrait à l'aide des logiciels de simulation de donner aux élèves une représentation figurative des particules ou des molécules qui sont présentées comme des boules s'entrechoquant lors des processus élémentaires, les seuls à pouvoir faire l'objet d'une simulation simple. Ce type de présentation permet de montrer qualitativement l'influence de la température et des concentrations sur les fréquences des chocs et des chocs efficaces. Ces simulations, reliant des paramètres macroscopiques à des événements microscopiques (chocs), visualisent le caractère dynamique de l'état d'équilibre à l'échelle des particules; cela signifie que les chocs efficaces continuent de se produire alors que les populations de chaque espèce sont constantes au cours du temps.

En effet, le modèle cinétique microscopique permettant de fournir une explication essentiellement de caractère qualitatif sur le sens d'évolution ou l'état d'équilibre d'un système, ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système. A noter que le programme de chimie au Baccalauréat mentionne le modèle cinétique microscopique quand il s'agit de l'interprétation de la réaction chimique en termes de chocs efficaces, puis de l'état d'équilibre.

4.2.5. Comparaison des trois modèles

La figure 3 représente les trois registres, ainsi que les éléments appartenant au registre des modèles et au registre empirique. Les deux modèles macroscopiques (thermodynamique et cinétique) comportent un élément commun, l'équation de réaction à laquelle le modèle microscopique s'est également référé. Pour les réactions élémentaires, l'équation de réaction permet de dire entre quelles entités ont lieu les chocs efficaces; par ailleurs dans le cas général cette équation n'a pas d'utilité particulière. Les modèles macroscopiques sont de type logico-mathématique, alors que le modèle microscopique est figuratif (Kermen, 2007).

Dans le programme de chimie de Bac, alors que le modèle thermodynamique donne lieu à des calculs numériques, les modèles cinétiques donnent lieu à des raisonnements qualitatifs. Et selon le regard que l'on porte sur le registre empirique, soit la question que l'on se pose ou l'interprétation que l'on recherche, on utilise un modèle différent: thermodynamique pour prévoir ou justifier la présence et l'absence de telle évolution, cinétique pour résoudre cette apparente contradiction que constituent la présence de toutes les espèces chimiques et une absence d'évolution dans l'état final d'un système ayant subi une transformation non totale.

Cette présentation montre l'existence de trois modèles différents pour le même registre empirique. L'arrêt de l'évolution d'un système (parvenu à l'état d'équilibre chimique) peut s'expliquer à l'aide du modèle thermodynamique. L'interprétation de l'état d'équilibre peut s'effectuer selon deux modèles cinétiques, macroscopique ou microscopique, et s'oppose à la perception de la situation, caractéristique du registre empirique.

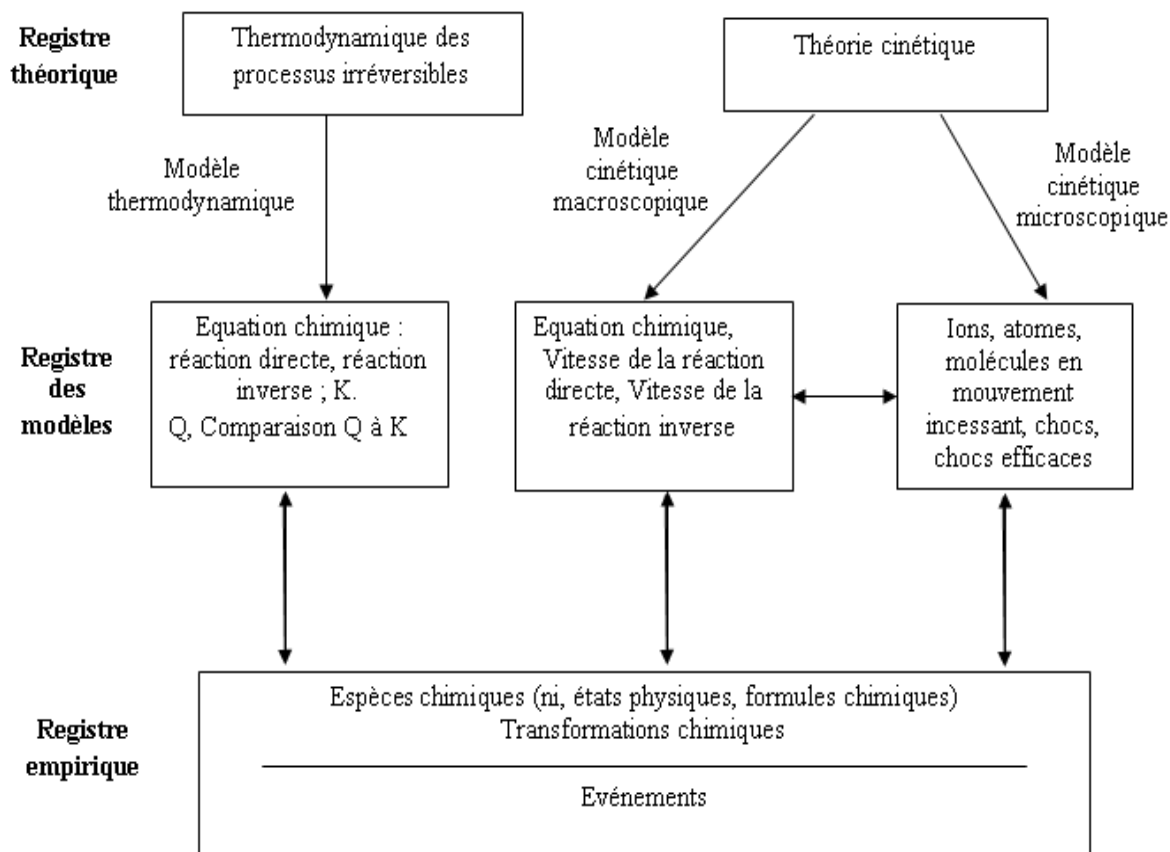


Figure 3. Présentation des trois registres et des différents modèles (Kermen, 2007)

4.3. Registre théorique et savoir de référence

Dans cette partie, nous essayons de situer le savoir à enseigner dans la classe de Bac, en rapport avec les trois thèmes étudiés, par rapport au savoir de référence, sans pour autant aller présenter les grandes lignes des théories chimiques thermodynamique et cinétique. Nous nous limitons ici à indiquer comment le passage s'effectue du registre théorique au registre des modèles aussi bien sur le plan thermodynamique que cinétique.

4.3.1. Savoir de référence: du registre théorique au registre des modèles

a) Aspects thermodynamiques: la prévision du sens d'évolution des systèmes chimiques provient de la thermodynamique des processus irréversibles par l'application du second principe parfois appelé principe d'évolution. Historiquement, ce n'est qu'après 1920 que l'intérêt se porte à nouveau vers la thermodynamique des processus hors équilibre, spécialement avec l'introduction, en 1922, de la notion d'affinité chimique par De Donder (1872-1957). Avec les travaux de De Donder et ceux de ses successeurs, l'évolution des systèmes chimiques se fut inscrit dans une perspective plus vaste, celle de la thermodynamique des processus irréversible. La prise en compte de la nature fondamentalement irréversible des transformations chimiques est due à De Donder qui a relié l'affinité, comme grandeur thermodynamique et fonction d'état du système chimique, à l'entropie créée (Goupil, 1991). En effet, la création de l'entropie S , fonction d'état extensive, est nulle pour des processus réversibles et strictement positive pour des processus irréversibles.

Dépassant le cadre des transformations d'équilibre auquel se limite la thermodynamique de Clausius et de Gibbs, De Donder dégage pleinement l'interprétation du second principe en tant que critère d'évolution imposé

aux phénomènes irréversibles et, comme telles, aux réactions chimiques. Il formalise quantitativement la notion, jusque là imprécise, d'écart à l'équilibre et établit sa relation avec les notions de *degré d'avancement* et d'*affinité chimique*. Ayant supposé que la température et la pression sont uniformes dans un système chimique en évolution, De Donder a défini l'affinité chimique A à partir de la « chaleur non compensée » $\delta Q'$, introduite par Clausius, strictement positive pour une transformation irréversible quelconque selon l'expression $A = \delta Q'/d\xi$, où $d\xi$ est l'avancement de la réaction (Goupil, 1991) ; ce qui correspond à une notation encore moderne : $A d\xi = T \delta_i S \geq 0$. Cela amène à prévoir le sens d'évolution du système uniquement à partir du signe de l'affinité chimique:

- Si $A > 0$ donc $d\xi > 0$, l'évolution du système se produit dans le sens direct.
- Si $A < 0$ donc $d\xi < 0$, l'évolution du système se produit dans le sens inverse.
- Si $A = 0$ donc $d\xi = 0$, le système est en état d'équilibre chimique.
- Si $A \neq 0$ et $d\xi = 0$, correspond à un état métastable ou un cas limite.

Or, pour un état quelconque du système, l'affinité chimique peut s'écrire $A = R T \ln (K/Q_r)$; on en déduit alors une autre expression du critère d'évolution, celle adoptée dans le programme de chimie de Baccalauréat:

- Si $Q_r > K$, la transformation a lieu dans le sens inverse.
- Si $Q_r < K$, la transformation a lieu dans le sens direct.
- Si $Q_r = K$, pas de transformation et le système est en état d'équilibre chimique.

Il en résulte que déterminer si le système évolue, par la comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre, est plus accessible, car cela dispense du second principe et ne fait intervenir ni l'affinité chimique, ni les potentiels chimiques; cette démarche, relevant du registre des modèles, est celle adoptée et enseignée dans la classe de Bac. Ce bref aperçu de la thermodynamique des processus irréversibles vise à montrer que l'évolution des systèmes chimiques telle qu'elle a été présentée et enseignée au Baccalauréat (comparaison de Q_r à K relevant du registre des modèles) n'est qu'une étude plus restreinte et simplifiée d'une étude plus approfondie et généralisée sur la production de l'entropie (registre théorique) par unité de temps, due à un processus irréversible s'exprimant comme le produit d'une force thermodynamique ou une force généralisée et d'un flux thermodynamique ou flux généralisé. Selon Prigogine et Kondepudi (1999), les processus irréversibles peuvent être considérés comme des courants, ou flux thermodynamiques, qui résultent de forces thermodynamiques.

Le modèle utilisé dans la classe de Bac pour prévoir le sens de l'évolution d'un système chimique résulte alors d'une simplification de modèles beaucoup plus élaborés qui sont issus d'une théorie très générale, celle de la thermodynamique des processus irréversibles. La différence essentielle entre ces modèles porte sur leur champ d'application. Et en passant du registre théorique au registre des modèles nous restreindrons le champ empirique.

b) Aspects cinétiques: Il n'y a pas une théorie cinétique générale qui pourrait donner l'expression de la vitesse de réaction au vu de la seule équation de réaction (Vidal et Lemarchand, 1988). D'où la grande importance que revêt la détermination expérimentale de la loi de vitesse à laquelle obéit l'évolution d'un système chimique; ce qui permet de proposer un mécanisme réactionnel, succession de processus chimiques élémentaires, pour retrouver d'une part la relation stoechiométrique globale et d'autre part la loi de vitesse expérimentale qui s'établit à partir

des mesures macroscopiques. Quant au mécanisme réactionnel, il s'établit sur des considérations macroscopiques et microscopiques.

* **Vitesse de réactions et processus élémentaires:** la vitesse de réaction est toujours référée à une équation de réaction. Mais pour une transformation chimique représentée par plusieurs équations de réaction, on définit la vitesse nette de formation d'une espèce. La connaissance de la loi de vitesse, déterminé expérimentalement, permet de proposer un mécanisme réactionnel constitué d'une suite de réactions élémentaires, ou processus élémentaires. Notons qu'un acte élémentaire ne correspond qu'à une étape pour laquelle aucun intermédiaire n'est détecté. L'équation de la réaction élémentaire constitue le bilan macroscopique qui prend en compte toutes les espèces chimiques prenant part à cette étape élémentaire; alors que le bilan global correspond à une réaction non élémentaire où l'équation représente uniquement les espèces présentes à l'état initial et l'état final de la transformation, sans préciser les espèces intervenant de manière transitoire. L'équation d'une réaction élémentaire $A + B \longrightarrow C$ traduit ce qui se passe à l'échelle atomique où ils se produisent, entre deux réactifs A et B, un choc dit efficace, responsable de la formation d'un produit C et non pas une autre entité.

La théorie des collisions et celle du complexe activé constituent un cadre permettant d'aboutir à l'expression de la vitesse des processus élémentaires. Ces théories indiquent qu'une rupture ou un réarrangement de liaisons se produisent pour former de nouvelles entités lors du choc ou de l'interaction entre deux ou au plus trois entités.

La probabilité du choc étant proportionnelle aux concentrations des réactifs, et la vitesse d'une réaction élémentaire du type $A + B \longrightarrow C$ est fonction des concentrations des réactifs: $v = K.[A].[B]^b$, avec la molécularité de la réaction représente l'ordre global de la réaction et les nombres stoechiométriques représentent les ordres partiels. A signaler que la théorie des collisions qui s'appuie sur la théorie cinétique des gaz et la statistique de Maxwell-Boltzmann ne s'applique que pour le cas des processus élémentaires en phase gazeuse.

Par ailleurs, la théorie du complexe activé dite aussi théorie de l'état de transition s'appuie sur la mécanique quantique en vue d'établir une carte d'énergie potentielle des entités au cours de l'évolution et sur la thermodynamique statistique pour obtenir l'expression de la constante de vitesse du processus élémentaire. Cette théorie applicable aussi bien aux réactions élémentaires en phase gazeuse qu'en solution, est conditionnée par l'introduction des coefficients d'activité des espèces, exprimés pour les solutions ioniques peu concentrées par la loi de Debye et Huckel ou pour les solutions régulières par le modèle de Hildebrand (Scacchi et al., 1996). Une difficulté d'utilisation de cette théorie est de trouver un modèle raisonnable pour calculer l'entropie d'activation qui conduise à un bon accord avec les paramètres expérimentaux. En effet, c'est l'entropie d'activation qui indique, par son signe, que le réarrangement dans le complexe activé est plus au moins favorable à la transformation.

* **Evolution et état d'équilibre d'un système fermé:** A la fin d'une transformation, représentée par une équation chimique, d'un système évoluant à P et T constantes, si toutes les espèces chimiques sont encore présentes, le système est en équilibre puisqu'il n'y a plus d'évolution temporelle. A l'équilibre thermodynamique, le processus direct et inverse se déroulent à la même vitesse, et tout couple de processus élémentaires direct et inverse intervenant dans le mécanisme global a une vitesse nulle (Scacchi, 2001; Vidal et Lemarchand, 1988). A l'équilibre, les concentrations de tous les constituants sont constantes. Selon Scacchi (2001), la somme des vitesses de formation est égale à la somme des vitesses de disparition. Il s'agit ici d'un équilibre dynamique où il n'y a pas un arrêt des processus réactionnels mais tout simplement une égalité des vitesses des processus inverses.

La vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse peuvent être définies à partir des avancements respectifs mais ils ne sont pas mesurables; ainsi on n'accède expérimentalement qu'à leur différence, appelée avancement de réaction, relative au couple de réactions inverses. Ces vitesses ne peuvent être déterminées que si chacun des processus inverses se produit en l'absence de l'autre, chose qui peut être conçue à l'état initial relatif à un avancement qui tend vers zéro, quand on a une composition initiale ne contenant que les réactifs ou que les produits. A un instant donné on n'accède expérimentalement qu'à la vitesse de la transformation « vitesse nette de réaction » qui est la différence entre les deux vitesses précédemment évoquées. Si un système homogène évolue selon l'équation:



- La vitesse de la réaction directe, si elle se produit seule, est : $v_1 = -\frac{d[A]}{adt} = \frac{d[C]}{cdt}$

- La vitesse de la réaction inverse, si elle se produit seule, est : $v_{-1} = \frac{d[A]}{adt} = -\frac{d[C]}{cdt}$

Dans le cas d'une évolution du système dans le sens direct, la vitesse nette de réaction est définie selon $v = v_1 - v_{-1} > 0$. A l'équilibre chimique la vitesse nette de réaction est nulle, i.e. les vitesses des réactions inverses deviennent égales. Si la réaction directe et la réaction inverse sont des processus élémentaires ou obéissent à la loi de Van't Hoff (les ordres partiels sont égaux aux nombres stoechiométriques), les vitesses s'expriment selon: $v_1 = K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$ et $v_{-1} = K_{-1} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$. À l'équilibre chimique $Q_{r,eq} = K$ et $v_1 = v_{-1}$; cela fait que: $K_1 \cdot [A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b = K_{-1} \cdot [C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d$; et l'on déduit finalement que $K = K_1 / K_{-1}$.

Concernant le passage du registre théorique au registre des modèles, on peut dire qu'à la différence de la thermodynamique il n'y a pas de théorie globale. Les phénomènes ayant lieu en phase gazeuse ne sont pas étudiés dans le programme de chimie dans la classe de Bac. En effet, le modèle cinétique microscopique emprunte à la théorie des collisions pour les chocs efficaces et à la théorie du complexe activé pour son champ d'application.

5. Discussion de transformations non totales, critère d'évolution, et état d'équilibre

5.1. Transformations non totales

5.1.1. Descriptions générales

Une transformation chimique correspondant au passage d'un système chimique de son état initial à son état final, se produit chaque fois qu'une ou plusieurs espèces chimiques présente(s) dans l'état initial (réactifs) se transforme(nt) pour donner une ou plusieurs espèce(s) nouvelle(s) à l'état final (produits). La transformation chimique caractérisée par le principe de la conservation de la matière, se produit quelle que soit la quantité des réactifs mis en présence et s'arrête, soit lorsque le réactif limitant a totalement disparu (cas du programme de chimie en Tronc commun et en première année Baccalauréat), soit lorsqu'elle n'est pas complète, lorsqu'un état d'équilibre est atteint (le cas du programme au Baccalauréat).

La transformation d'espèces initiales en de nouvelles espèces peut être modélisée par une réaction chimique (Davous et al., 1999), et représentée soit de façon qualitative par un schéma de réaction traduisant le changement de nature des espèces chimiques, soit par une équation de réaction traduisant quantitativement la conservation de

la matière en indiquant les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent et se forment les produits. Au cours du processus, les atomes se réorganisent au sein des entités moléculaires ou ioniques et se conservent en nature et en nombre. Modéliser est donc passer d'une description première des objets et événements perceptibles du champ expérimental de référence (Robardet et Guillaud, 1994; Tiberghien, 1994) ou référent empirique que Martinand dénomme *phénoménographie* (Martinand, 1995), à une description seconde faisant appel au monde des théories et modèles (concepts, modèles, lois, formalisme, etc...), que Martinand dénomme *phénoménographie*.

L'introduction des transformations non totales dans le programme de chimie (Bac) constitue une occasion de revenir sur la notion de réaction chimique, enseignée en Tronc Commun. On devrait considérer au niveau Bac les deux réactions inverses pour expliquer que l'évolution du système chimique mis en jeu peut avoir lieu, selon la composition initiale, soit dans le sens direct ou dans le sens inverse. Et que à l'état final, il peut y avoir encore présence des espèces chimiques ayant déjà réagi entre eux. C'est dans l'interprétation de l'état final comme un état d'équilibre du système chimique que la distinction entre les notions de transformations chimiques et réactions chimiques prend donc un nouveau relief.

Quand l'équilibre chimique est établi, la composition du système ne varie plus au cours du temps; il n'y aurait donc pas de transformations. Alors que toutes les espèces chimiques susceptibles d'interagir sont encore présentes dans le système, il n'y a plus d'évolution, ce qui s'explique par le fait que, lors de l'équilibre chimique, les deux réactions inverses ont lieu simultanément avec la même vitesse. La distinction entre transformation et réaction semble être donc un enjeu qui fait l'objet de recommandations pédagogiques dans le libellé du programme de chimie (Bac).

Face à une transformation de la matière, un tel élève devrait savoir reconnaître une réaction chimique, les concepts qui l'organisent, et le langage permettant de communiquer des connaissances à son sujet. C'est l'équation de réaction qui permet ce passage de l'observation expérimentale à la modélisation grâce au recours à l'échelle atomique et moléculaire. C'est un concept complexe dont la maîtrise nécessite une forte capacité d'abstraction.

5.1.2. Analyse du concept de la réaction chimique

L'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) qui définit pour la chimie une nomenclature universellement utilisée, donne la définition suivante de réaction chimique: « la réaction chimique est le processus qui a pour résultat la conservation d'une ou de plusieurs espèces chimiques en une ou plusieurs autres espèces chimiques ». Selon Josette Carretto et Roger Viovy (1994), deux points essentiels sont à noter à propos de la définition que donne (UICPA) :

- Cette définition officielle ne fait pas appel à la notion microscopique de molécules (ou d'ions ou d'atomes), mais à la notion d'espèce chimique qui peut d'ailleurs être définie macroscopiquement par ses propriétés ou microscopiquement par sa structure électronique. Il apparaît alors que la notion d'espèce est la pierre angulaire de tout travail sur la chimie.

- Si l'on consulte les manuels, il est très rare de trouver une définition précise de la réaction chimique. Elle vient presque toujours après les définitions microscopiques d'atomes, de molécules..., et reflète presque toujours cet aspect du phénomène.

Dans tous les problèmes portant sur une définition de la réaction on s'intéresse essentiellement à l'état initial et l'état final du système. C'est donc une approche tout à fait statique du phénomène. En réalité, il est important d'en donner une vision dynamique: une réaction doit généralement être initiée; elle se produit avec une certaine

vitesse; diverses causes provoquent son arrêt (consommation complète de l'un des réactifs au moins, existence d'un équilibre, changement de conditions expérimentales...).

Ces trois points, pourtant d'importance pratique considérable, sont rarement abordés au début de la présentation de la chimie et n'apparaissent jamais comme des phénomènes nécessairement associés aux phénomènes chimiques. Cela pourrait constituer un blocage dans la compréhension du concept de la réaction chimique.

Plusieurs auteurs dont Josette Carretto et Roger Viovy s'accordent pour le fait que l'épistémologie scolaire dans plusieurs pays d'Europe a privilégié la modélisation dès le début de l'enseignement de la chimie au détriment de l'étude de la réaction chimique sur le plan phénoménologique. Sur le plan conceptuel les conséquences de ne pas distinguer entre les registres des phénomènes, des représentations symboliques et des modèles à propos des équilibres chimiques et du verbe « équilibrer » une réaction ont été abordées.

Si certains glissements de vocabulaire circulant dans ces trois registres sont possibles entre les scientifiques parce qu'ils possèdent le même savoir, il convient d'être vigilant en situation scolaire. Car cela risque de ne pas favoriser chez les élèves la mise en correspondance des deux niveaux de la description de la réaction chimique: celui du phénoménologique et celui du modèle.

D'un point de vue historique, Dumon Alain et Laugier André (2004) ont analysé les différentes étapes de l'élaboration historique du concept d'équation de réaction, c'est-à-dire l'approche historique de la modélisation de la transformation chimique. En effet, les différents niveaux de formulation de la transformation chimique sont:

- Niveau macroscopique: la réaction chimique est définie comme un processus de modification de la nature des substances en présence, processus durant lequel la masse se conserve ainsi que les « éléments » constituant les corps. Les substances sont des corps purs caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques.
- Niveau atomico-moléculaire: la transformation chimique devient comme une réorganisation des atomes des substances de départ (corps simples ou composés) qui donneront de nouvelles substances tout en conservant le nombre d'atomes et la masse.
- Niveau physico-chimique: le rapprochement des disciplines physiques et chimie à la fin du XIX^e siècle et le début du XX^e siècle permet d'élaborer une modélisation de la transformation chimique empruntant aux deux disciplines, aussi bien dans le registre microscopique que macroscopique. Dans le registre macroscopique, la transformation chimique est devenue comme un processus qui s'effectue à une certaine vitesse aboutissant à la formation des produits. Elle respecte la conservation de la masse et des éléments. L'équation permet aussi d'effectuer un bilan en masse et un bilan en termes d'énergie en utilisant la variable d'avancement. Dans le registre microscopique, la transformation chimique est devenue un processus qui fait intervenir des électrons de la couche de valence. Durant la réaction les liaisons qui lient les atomes au sein des molécules se coupent et se réorganisent pour former d'autres substances. La réaction est ainsi le symbole de ce qui se passe à l'échelle microscopique lors des chocs entre molécules et atome.

5.2. Etat d'équilibre chimique

L'analyse épistémologique du programme de chimie (Bac terminale) montre que l'état d'équilibre d'un système chimique est traité sous trois aspects: thermodynamique, cinétique macroscopique et cinétique microscopique. A chaque aspect correspond un modèle différent.

Dans l'approche thermodynamique, le système chimique est en état d'équilibre lorsque son quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, et toutes les espèces étant présentes en quantités constantes au cours du temps.

Il n'y aurait alors plus d'évolution du système chimique. D'un point de vue cinétique macroscopique, l'interprétation de l'absence d'évolution (même si toutes les espèces susceptibles d'interagir sont encore présentes) réside dans l'égalité de la vitesse de la réaction directe et de celle de la réaction inverse. A l'échelle microscopique, l'explication de l'absence de l'évolution se fait sur la considération que les chocs efficaces entre particules sont en nombre tels que la population moyenne de chaque type de particule ne varie pas en fonction du temps. Il est à noter que seul la première manière (modèle thermodynamique) d'interpréter cet état du système, fait l'objet d'une compétence exigible des élèves marocain en classe du Bac.

L'interprétation de l'état d'équilibre chimique est l'occasion d'utiliser les trois modèles, ce qui n'est pas mis en avant par le programme. Pour le thème état d'équilibre en rapport avec les différents modèles, le programme privilégie le modèle thermodynamique auquel correspondent des compétences exigibles précises. On peut dire donc que l'état d'équilibre chimique d'un système est explicitement présenté comme étant l'état final résultant de l'évolution du système. Cet état est caractérisé par la présence de toutes les espèces et la valeur du quotient de réaction, égale à la constante d'équilibre ($Q_{r,eq} = K$).

Par ailleurs, le programme n'accorde pas une grande importance aux explications cinétiques mentionnant l'égalité des vitesses de réactions ou les chocs efficaces entre particules, explications qui ne font pas l'objet de compétences exigibles précises. Il s'est avéré que l'interprétation faite de l'état d'équilibre en termes de cinétique microscopique est explicite dans le programme de chimie au Baccalauréat, mais n'est pas exigible des élèves. Cependant l'interprétation en termes de cinétique macroscopique, basée sur l'égalité des vitesses des réactions inverses, ne figure pas dans le programme.

En générale, le concept d'équilibre chimique possède deux aspects distincts et complémentaire: l'un macroscopique (statique) gérable d'un point de vue thermodynamique, et l'autre microscopique (dynamique) mettant en jeu des concepts cinétiques. Pour un chimiste, enseigner l'équilibre chimique constitue un passage obligé car la plupart des réactions chimiques sont des équilibres, c'est à dire qu'elles sont caractérisées par un état d'équilibre statique. Les produits issus des réactifs interagissent en régénérant ces derniers (Angenault, 1991). La notion d'équilibre est souvent réduite à l'établissement d'une égalité ou à l'association « équilibre-immobilité » (De Bueger et Mabille, 1989). Pour lever cet obstacle et aborder l'aspect dynamique de l'équilibre, la vitesse de réactions impliquées devait être appréhendée par l'apprenant.

De nombreux travaux ont montré la difficulté pour les élèves d'acquérir le concept d'équilibre chimique. En effet, Niaz (1995) considère que les équilibres chimiques constituent le sujet le plus difficile dans les programmes de chimie. En effet, la difficulté pour les élèves d'opérer un changement conceptuel profond, c'est-à-dire remettant en question la nature ontologique d'un concept (Chi et al., 1994) a été observée par Chiu (2002) dans le cas des équilibres chimiques. Le concept d'équilibre chimique est alors un des concepts les plus complexes enseignés au lycée. En raison des difficultés que son enseignement et son apprentissage présentent pour les élèves, ce concept a été l'objet de plusieurs recherches en didactique des sciences physiques (Evrard et al., 1995; Quilez-Pardo et Solaz-Portolés, 1995). Ces recherches ont révélé l'importance du discours scientifique du professeur par rapport à l'enseignement de ce concept.

Pour le bon fonctionnement du concept d'équilibre chimique, il est indispensable que les élèves développent des représentations adéquates pour les entités de trois niveaux de représentation et de raisonnement en chimie, notamment celles des niveaux symbolique (équations chimiques, diagrammes...), empirique (substances et leurs

interactions, appareils, manipulations) et moléculaire (modèles de la structure de la matière). Il est également nécessaire que les élèves établissent des corrélations satisfaisantes entre les entités de ces trois niveaux. A cet égard, Larcher souligne cette nécessité en écrivant que « faute de distinguer le registre des phénomènes (empirique), le registre des représentations symbolique et le registre des modèles avec suffisamment de rigueur, nous entraînons souvent les élèves dans de mauvaises représentations des phénomènes et nous les entretenons dans des confusions. Le domaine des réactions chimiques, de leur symbolisation, de leur interprétation est un bel exemple de dérives de vocabulaire et de confusion de registres » (Larcher, 1994b, 57).

Selon une étude effectuée sur des élèves grecs (Stavridou et al., 2000), nombreux sont les élèves ayant des difficultés de conceptualisation et de représentation par rapport au concept d'équilibre chimique. Plusieurs élèves ont du mal à se présenter au niveau moléculaire un système de substances gazeuses en équilibre chimique. Les représentations compartimentales de l'espace de la réaction témoignent de la prégnance du niveau symbolique sur les autres niveaux (moléculaire et empirique) et de la difficulté de plusieurs élèves à se représenter l'espace de la réaction comme un ensemble, comme une unité.

Ainsi, la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions acide-base, la prévision des réactions qui interviennent et le calcul du pH des solutions nécessite la maîtrise du concept d'équilibre chimique appliqué aux solutions. En effet, considérer un équilibre c'est être capable de concevoir que les différentes espèces coexistent en solution, c'est aussi être capable de faire la différence entre transformation totale et transformation limitée « non totale ». Il est à rappeler que non seulement les élèves (Goffard, 1993) mais également les étudiants universitaires (Camacho et Good, 1989) et les futurs enseignants (Banerjee, 1991) rencontrent des difficultés dans la conceptualisation des équilibres ioniques et acide-base : non prise en considération de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (Banerjee, 1991 ; Demerouti et al., 2004) ; perception des équilibres comme statique plutôt que dynamique (Johnstone et al., 1977 ; Meyer et Doucet, 1988 ; Camacho and Good, 1989 ; Besson, 1994) ; la dissociation d'un acide faible est considérée comme un état d'équilibre définitif qui ne peut être déplacé (Meyer et Doucet, 1988 ; Demerouti et al., 2004). Difficultés que Camacho et Good (1989) expliquent en disant qu'elles découlent du fait que les espèces chimiques en solution (cations, anions, molécules) sont abstraites ou difficiles à conceptualiser.

5.3. Critère d'évolution spontané

L'analyse du programme de chimie au Baccalauréat a mis en évidence des changements importants par rapport aux classes précédentes. Avant cette classe, la question de prévision du sens d'évolution du système ne se pose pas; ce sens correspond à celui de la flèche de l'équation chimique (transformation totale). Au Bac terminale, cette flèche est remplacée par le signe \rightleftharpoons et la composition initiale des systèmes étudiés peut être telle que le sens est direct ou inverse. L'analyse épistémologique a souligné les rôles différents de l'équation chimique et du critère d'évolution au sein du modèle thermodynamique.

L'évolution des systèmes chimiques est explicitement décrite dans le programme de chimie (Bac) qui fournit une démarche basée sur le critère d'évolution, valable dans la plupart des cas; cette démarche permet d'expliquer et de prévoir une évolution ou une absence d'évolution pour la plupart des systèmes. Il s'agit d'introduire un critère d'évolution spontané permettant de la prévoir pour les divers cas résultant de la comparaison du quotient de réaction à la constante d'équilibre. Quant aux systèmes hétérogènes qui ne peuvent parvenir à l'équilibre, faute du solide en quantité suffisante, ils ne sont pas abordés dans le programme.

En effet ce programme introduit une nouvelle grandeur, le quotient de réaction, en vue de caractériser l'état d'un système au cours de son évolution. L'état d'équilibre est décrit comme étant l'état final de l'évolution du système, alors qu'il comporte encore des espèces susceptibles de réagir entre eux. Le critère d'évolution, qui consiste à comparer la valeur du quotient de réaction dans l'état initial à la constante d'équilibre, permet de prévoir ou d'expliquer le sens d'évolution du système chimique mis en jeu. Toutefois, on ne peut parler du sens d'une transformation que lorsque le système étudié est précisé, i.e. sa composition dans l'état considéré soit connue. Le calcul du quotient de réaction du système dans cet état est effectué en référence à l'équation chimique. Et la comparaison du quotient calculé Q_r à la constante d'équilibre K associée à l'équation permet de conclure sur le sens de la transformation du système: il devrait se former des réactifs ou des produits, donc le système chimique aurait évolué en sens inverse ou en sens direct. Le programme fournit aussi un critère objectif, le taux d'avancement, qui permet de décider du caractère total ou non d'une telle transformation. Il propose enfin une interprétation dynamique de l'état d'équilibre pour aller au-delà de la perception des phénomènes.

L'utilisation du critère d'évolution s'avère alors très déterminante, et fait l'objet de compétences exigibles, claires et précises, des élèves ; e qui constitue des nouveautés importantes par rapport au programme précédent dans lequel l'état initial n'a été pas pris en considération, alors que deux approches différentes y étaient adoptées : d'une part, un raisonnement sur la valeur constante d'équilibre pour les transformations acido-basiques et d'autre part une comparaison, en oxydo-reduction, des potentiels standard, non plus introduits dans le programme actuel.

6. Conclusions

Cet article se veut un essai d'analyse épistémologique du savoir à enseigner dans le programme de chimie au Baccalauréat marocain, relatif à l'évolution des systèmes chimiques. L'étude est effectuée en termes de registre empirique, registre des modèles et registre théorique, en rapport avec trois questions centrales, « nouveautés conceptuelles » du programme: transformations non totales, critère d'évolution spontanée et état d'équilibre chimique. En effet, nous avons pu identifier trois modèles: thermodynamique, cinétique macroscopique et cinétique microscopique.

Le fonctionnement du modèle thermodynamique de l'évolution des systèmes est illustré en cinq étapes, dont l'appellation est empruntée aux travaux de Kermen (2007). Ce modèle sert alors d'outil essentiel pour l'explication ou la prévision du sens d'évolution d'un système chimique ainsi que pour la représentation de la transformation du système. Par ailleurs, si l'avancement final calculé est supérieur à l'avancement maximal, le quotient de réaction ne peut être égal à la constante d'équilibre, ce qui constitue une limite de fonctionnement du modèle thermodynamique.

Le modèle cinétique macroscopique est de caractère essentiellement explicatif; ce n'est donc qu'après la détermination du sens d'évolution grâce au modèle thermodynamique, qu'on peut dire laquelle des deux vitesses est supérieure à l'autre. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi la composition du système ne change pas malgré la présence de toutes les espèces susceptibles de réagir à l'état d'équilibre.

Quant au modèle cinétique microscopique, il s'intéresse aux interactions entre particules donnant lieu à des chocs qui soit conduisent à de nouvelles entités soit ne les modifient pas. Ce modèle permet, généralement, de fournir une explication essentiellement de caractère qualitative concernant le sens d'évolution ou l'état d'équilibre d'un système; il ne permet pas ainsi de prévoir le sens d'évolution du système. Le programme de chimie au

Baccalauréat mentionne le modèle cinétique microscopique quand il s'agit de la l'interprétation de la réaction chimique en termes de chocs efficaces, puis de l'état d'équilibre.

En fin l'analyse du programme en rapport avec l'évolution du système chimique semble être intéressante pour la compréhension des fondements et la construction du savoir scientifique visé au niveau Baccalauréat. Ce qui contribue à l'élaboration de certains éléments pertinents à la conception de séquences d'enseignement ou ultérieurement de séances de formation d'enseignants.

REFERENCES

- [1] Angenault, J. (1991). La chimie, dictionnaire encyclopédique. Paris, Dumon.
- [2] Artigue, M. (1988). Ingénierie didactique, *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 9, 3 281-308.
- [3] Banerjee, A.C. (1991). Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 3(4), 87-94.
- [4] Barberousse, A., Kistler, M., Ludwig, P. (2000). La philosophie des sciences au XXe siècle, Paris: Flammarion.
- [5] Bachelard, S. (1979). Quelques aspects historiques des notions de modèle et de justification des modèles, in P. DELATTRE et M. THELLIER (Eds.), *Elaboration et justification des modèles*, Paris: Maloine, 3-19.
- [6] Besson, M.-A. (1994). Les acides et les bases: substances ou solutions? Un obstacle à la prise en compte des équilibres en solution aqueuse. Actes du 4e séminaire de didactique des sciences physiques. Amiens.
- [7] Camacho, M., Good R. (1989) Problem solving and chemical equilibrium: successful versus unsuccessful performance. *Journal of Research in Science Teaching*, 26, 251-272.
- [8] Chi, M.T.H., Slotta, J.D., Deleum, N. (1994). From things to processes: A theory of conceptual change for learning science concepts. *Learning and Instructions*, 4, 27-43.
- [9] Chi, M.-H., Chou, C.-C., Liuc-J. (2002). Dynamic processus of conceptual change: Analysis of constructing mental models of chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*. 39, 688-712.
- [10] Couchoron, M., Viennot, L., Courdille, J.-M. (1996). Les habitudes des enseignants et les intensions didactiques des nouveaux programmes d'électricité en classe de quatrième; *Didaskalia*, 881-96.
- [11] Davous, D., Dumont, M., Feore, M.-C., Fort, L., Gleize, R., Mauhourat, M.-B., Zobiri, T. (2002). Á propos des nouveaux programmes en terminale S Questions/réponses, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 96 (846) 21-30.
- [12] Davous, D., Dumont, M., Feore, M.-C., Fort, L., Gleize, R., Mauhourat, M.-B., Zobiri, T Jullien, L. (2003). Les nouveaux programmes de chimie au lycée, *l'Actualité chimique*, février 31- 44.
- [13] Davous, D., F Feore, M. C., Fort, L., Leveque, T., Mauhourat, M.-B., Pechard, J. P. (1999). Transformation chimique d'un système: le monde de la réaction chimique. *Bulletin de l'union des physiciens*, 817, 3-35.
- [14] De Bueger-Vander Borght, C., Mabilie, A. (1989). The evolution in the meanings given by Belgium secondary schools pupils to biological and chemical terms. *International Journal of Science Education*, 11(3), 347-362.
- [15] Demerouti, M., Kousathana, M., Tsaparlis, G. (2004). Acid-base equilibria. Part I. Upper secondary students' misconceptions and difficulties. *The Chemical Educator*, 9, 122-131.
- [16] Dumon, A., Laugier, A. (2004). L'équation de réaction: approche historique et didactique de la modélisation de la transformation chimique. *Bulletin de l'union des physiciens*, 866, 1131-1144.
- [17] Evard, N., Huynen, A.-M.; Bueger-Vander Borght, C. (1995). Communication d'un savoir scientifique en classe. De la verbalisation au concept d'équilibre chimique; *Didaskalia*, 6, 9-37.
- [18] Goffard, M. (1993). Réflexions post-bac. *Bulletin de l'Union des physiciens*, 759, 1593-1604.
- [19] Goffard, M. (1994). Des programmes de chimie à leur mise en œuvre; *Didaskalia*, 3, 129-137.

- [20] Goupil, M. (1991). Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique, Paris : Éditions du Comité des Travaux historiques et scientifiques.
- [21] Halbwachs, F. (1973). L'histoire de l'explication en physique in L. APOSTEL et al., l'explication dans les sciences, Paris: Flammarion, 72 -102.
- [22] Hirn, C. (1995). Comment les enseignants des sciences physiques lisent-ils les intensions didactiques des nouveaux programmes d'optique de classe de quatrième? *Didaskalia*, 6, 39-54.
- [23] Host, V. (1989). Systèmes et modèles: quelques repères bibliographiques, *Aster*, 8, 187-210.
- [24] Johnstone, A-H., Macdonald, J-J., Webb, G. (1977). Chemical equilibrium and its conceptual difficulties. *Education in Chemistry*, 14, 169-171.
- [25] Johusa, S., Dupin, J.-J. (1993). Introduction à la didactique des sciences et des mathématiques, Paris: Presses Universitaires de France.
- [26] Joseette, C., Roger, V. (1994). Aster n° 18. La réaction chimique, INRP, 29, rue d'Ulm, 75230 paris Cedex 05.
- [27] Kermen, I. (2007). Prévoir et expliquer l'évolution des systèmes chimiques, observation de la mise en place d'un nouveau programme de chimie en terminale S: réactions des enseignants et des élèves face à l'introduction de l'évolution des systèmes chimiques. Thèse de Doctorat, Université Paris-Diderot-Paris7.
- [28] Kermen, I., Méheut, M. (2008). Mise en place d'un nouveau programme à propos de l'évolution des systèmes chimiques: impact sur les connaissances professionnelles d'enseignants; *Didaskalia*, 32, 77-116.
- [29] Larcher, C. (1994a). Etude comparative de démarches de modélisation. Quelles sont les caractéristiques des démarches de modélisation? In Équipe INRP/LIREST, Nouveaux regards sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences, Paris: INRP, 9-24.
- [30] Larcher, C. (1994b). Point de vue à propos des équilibres chimiques. *Aster*, 18, 57-62.
- [31] Laugier, A., Dumon, A. (2000). Histoire des sciences et modélisation de la transformation chimique en classe de seconde, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 94 (826) 1261-1284.
- [32] Le Marechal, J.-F. (1999). Modeling student's cognitive activity during the resolution of problems based on experimental facts in chemical education. In J., Leach, et A.C., Paulsen, (éd) *Practical Work in Science Education*, p.195-209.
- [33] Martin Del Pozo, R. (1994). Tentative de définition d'un savoir professionnel sur le changement chimique pour la formation des enseignants, *Aster*, 18, 217-240.
- [34] Martin Del Pozo, R., Porlan, R. (2001). Spanish prospective teacher's initial ideas about teaching chemical change; *Chemical Education Research and practice in Europe*, 2(3), 265-283.
- [35] Martinand, J. L. (1992). Enseignement et apprentissage de la modélisation en sciences. Paris, INRP/ LIREST.
- [36] Martinand, J. L. (1994). Nouveaux regard sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences.
- [37] Martinand, J. L. (1995). Introduction à la modélisation. En didactiques des Disciplines Techniques (126-138), Cachan: Lirest.
- [38] Martinand, J.-L. (2002). Apprendre à modéliser, in Rodolphe TOUSSAINT (Ed), *Changement conceptuel et apprentissage des sciences: recherches et pratiques*, Outremont (Québec): Logiques, 47-68.
- [39] Méheut, M., Chomat, A. (1990). Les limites de l'atomisme enfantin; expérimentation d'une démarche d'élaboration d'un modèle particulière par des élèves de collège, *European Journal of Psychology of Education*, 5(4), 417-437.
- [40] Meyer, R., Dousset, J. (1988). Un équilibre très instable. *Bulletin de l'Union des physiciens*, 708, 1211-1220.
- [41] Niaz, M. (1995). Relationship between student performance on conceptual and computational problems of chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 17, 343-355.
- [42] Prigogine, I., Kondepudi, D. (1999). *Thermodynamique Des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Paris: Éditions Odile Jacob.

- [43] Ouasri, A. (2016) *Study of the appropriation by pupils of second Bacculaureate year of knowledge objects relating to acide-bases titrations*; *Chemistry: Bulgarian Journal of Sciences Education*, 25 (6), 695-717.
- [44] Ouasri, A. (2022) *Analyse didactique du programme de chimie au Baccalauréat marocain: Cas de l'évolution des systèmes chimiques*, *Revista Electronica de Ensenanza de las Ciencias* 21(2), 156-180.
- [45] Quiliz-Pardo, J., Solaz-Porteles, J.-J. (1995). Student's and teachers' misapplication of the Le Chatelier's principle: implications for the teaching of chemical equilibrium. *Research in Science Education*, 32(9), 939-957.
- [46] Robardet, G., Guillaud, J.-C. (1994). *Elément d'épistémologie et de la didactique des sciences physiques, de la recherche à la pratique, Tome 1*. Grenoble: Publication de L'IUFM.
- [47] Robardet, G., Guillaud, J.-C. (1997). *Éléments de didactiques des sciences physiques*, Paris: Presses Universitaires de France.
- [48] Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut J.-F., Zahraa, O. (1996). *Cinétique et catalyse*, Paris: TEC & DOC.
- [49] Scacchi, G. (2001). Á propos des ordres réactionnels en cinétique chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 95 (832), 559-580.
- [50] Shulman, L. S. (1986). Those who understand: Knowledge growth in teaching. *Educational Researcher*, 15 (2), 4-14.
- [51] Sinaceur, H. (1999). *Modèle*, in Dominique LECOURT (dir.), *Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences*, Paris: Presses Universitaires de France, 649-651.
- [52] Stavridou, H., Solomonidou, C. (2002). Représentations et conceptions des élèves grecs par rapport au concept d'équilibre chimique. *Didaskalia*, 16, 107-134.
- [53] Soler, L. (2000). *Introduction à l'épistémologie*, Paris: Ellipses.3
- [54] Tiberghien, A. (1994). Modeling as a basic for analysing teaching-learning situations. *Learning and Instruction*, 4, 71-87.
- [55] Vidal, C., Lemarchand, H. (1988). *La réaction créatrice, dynamique des systèmes chimiques*, Paris Herman.
- [56] Waliser, B. (1977). *Systèmes et modèles, Introduction critique à l'analyse des systèmes*, Paris: Éditions du Seuil.