



HAL
open science

**ETUDE DES DIFFICULTES D'INTEGRATION
CONCEPTUELLE DES SAVOIRS RELATIFS A LA
MODELISATION DE LA LIAISON COVALENTE
DANS LES COMPOSES ORGANIQUES PAR DE
FUTURS ENSEIGNANTS DE SCIENCES
PHYSIQUES ALGERIENS.**

Salah Hazzi

► **To cite this version:**

Salah Hazzi. ETUDE DES DIFFICULTES D'INTEGRATION CONCEPTUELLE DES SAVOIRS RELATIFS A LA MODELISATION DE LA LIAISON COVALENTE DANS LES COMPOSES ORGANIQUES PAR DE FUTURS ENSEIGNANTS DE SCIENCES PHYSIQUES ALGERIENS.. Chimie organique. Ecole Normale Supérieure de Kouba, 2012. Français. NNT: . tel-03938977

HAL Id: tel-03938977

<https://hal.science/tel-03938977>

Submitted on 14 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright



N° d'ordre : Doc/ /2012

THESE

PRESENTEE

A

**L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE KOUBA-ALGER
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR EN SCIENCES

SPECIALITE : *Didactique des Sciences Physiques*

OPTION : *Chimie*

Par

HAZZI Salah

***ETUDE DES DIFFICULTES D'INTEGRATION CONCEPTUELLE DES SAVOIRS
RELATIFS A LA MODELISATION DE LA LIAISON COVALENTE DANS LES
COMPOSES ORGANIQUES PAR DE FUTURS ENSEIGNANTS DE SCIENCES
PHYSIQUES ALGERIENS.***

Soutenue le 19 / 06 / 2012

Devant la commission d'examen composée de MM

Mme Hassani Aicha	Pr	ENS de Kouba	Présidente
Zerkout Said	M.C	ENS de Kouba	Directeur de thèse
Alain Dumon	Pr. Émérite	IUFM de PAU	Codirecteur de thèse
Lounis Ali	Pr	ENS de Kouba	Examineur
Ourari Ali	Pr	Université de Sétif	Examineur
Selatnia Amar	Pr	ENP d'Alger	Examineur

SOMMMAIRE

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I : LA MODELISATION DE LA LIAISON COVALENTE	06
I.1. Les modèles et leurs représentations	07
1.1- Brève introduction épistémologique : la théorie, le modèle et la réalité ----	07
1.2- Les fonctions d'un modèle.....	09
1.3- Les modèles et leurs représentations.....	11
1.4 - Fonction des représentations.....	14
1.5. Conclusion.....	18
I.2. Brève étude historique de la construction du savoir de référence	19
I.3. Le savoir à enseigner relatif à la liaison covalente	25
3.1. La structure covalente et le modèle de Lewis.....	25
3.2. La structure covalente et le modèle quantique.....	29
3.2.1- Les éléments du modèle quantique	29
3.2.2- L'hybridation des orbitales atomiques	31
3.2.3- Les orbitales moléculaires.....	32
I.4. Conclusion	36
CHAPITRE II : PRESENTATION DE LA RECHERCHE	38
II.1. Le cadre théorique d'analyse	39
1.1 - Le cadre théorique d'analyse.....	39
1.2 - Les étudiants et l'appropriation des savoirs.....	41
1.3 - L'intégration conceptuelle.....	45
II.2. Les recherches antérieures menées sur les difficultés rencontrées dans la modélisation de la liaison covalente	46
2.1- Le modèle de Lewis de la liaison covalente.....	46
2.2- Le modèle quantique de la liaison covalente.....	47

II.3. Analyse du contenu enseigné : le cadre contextuel -----	52
II.4. Problématique et méthodologie -----	56
4.1- Problématique-----	56
4.2- Méthodologie de recueil des données-----	58
CHAPITRE III : INTEGRATION CONCEPTUELLE DU MODELE DE LEWIS	61
III.1. Présentation des outils de recueil des données -----	61
III.2. Analyse des résultats relatifs aux structures de Lewis -----	62
2.1- Analyse des échanges entre étudiants au cours de la première activité-----	62
2.2- Analyse des résultats concernant la première question du questionnaire -----	65
2.3- Analyse des échanges entre étudiants au cours de l'activité 2-----	69
2.4- Conclusion relative à la maîtrise du modèle de Lewis-----	74
III.3. Analyse des réponses relatives à la description des liaisons -----	75
3.1- Catégorisation des réponses et analyse -----	75
3.2- Discussion -----	79
III.4. Conclusion -----	80
CHAPITRE IV : INTEGRATION CONCEPTUELLE DU MODELE QUANTIQUE : L'HYBRIDATION -----	85
IV.1. Présentation des outils de recueil des données -----	85
IV.2. Analyse des résultats -----	87
2.1- Les réponses au questionnaire	87
2.2- Analyse des échanges entre étudiants relatifs à l'hybridation lors de la séquence d'activité -----	94
IV.3. Discussion des résultats -----	100
IV.4. Conclusion -----	103

CHAPITRE V : INTEGRATION CONCEPTUELLE DU MODELE QUANTIQUE :	
LES ORBITALES MOLECULAIRES -----	105
V.1. Présentation du questionnaire-----	106
V.2. Analyse des réponses relatives à la description des liaisons en termes d'OM----	108
2.1- Les réponses attendues aux différentes questions -----	108
2.2- La description par les étudiants de la formation de liaisons simples	113
2.3- Description de la formation des liaisons correspondantes aux lignes 1, 2 et 3	121
2.4- Description des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène (Q 3)-----	130
V.3. Caractéristiques des liaisons covalentes-----	138
3.1- Caractéristiques des liaisons des systèmes localisés -----	138
3.2- Caractéristiques des liaisons carbone – carbone dans le cas du benzène	144
3.3- L'intégration des savoirs relatifs aux caractéristiques des liaisons covalentes --	153
V.4. Conclusion-----	154
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE-----	158
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	165
DOCUMENTS ANNEXES -----	174
1. - Annexes du Chapitre.3 (Modèle de Lewis)	175
Annexe 3.1 - Les outils d'investigation	175
Annexe 3.2 - Les éléments du modèle de Lewis introduits dans l'enseignement secondaire et universitaire	175
Annexe 3.3 - Les résolutions attendues	178
Annexe 3.4 - Transcription des activités des étudiants durant les deux taches.	180
2.- Annexes du Chapitre.4 (Modèle quantique) 1) Hybridation :	193
Annexe 4.1 - Les outils d'investigation	193
Annexe 4.2 - Transcription des activités des étudiants durant la première tache : principe de la théorie d'hybridation	194

Annexe 4.3 - Transcription des activités des étudiants durant la deuxième tâche : schématisation des états d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 en cases quantiques	193
Annexe 4.4 - Les résolutions attendues de la deuxième tâche (G_4)	204
3.- Annexe du chapitre.5 (Modèle quantique) 2) Les orbitales moléculaires OM	208
Annexe 5 - Questionnaire papier-crayon : formation et caractéristique des liaisons σ et π	208

Remerciements

J'adresse en premier lieu mes profonds remerciements à Monsieur Alain Dumon, Professeur émérite à l'IUFM d'Aquitaine qui a encadré, dirigé ce travail et permis de le mener à son terme. Il m'a toujours encouragé et apporté un soutien décisif pour finaliser cette recherche. Il a su être toujours disponible, malgré les moments difficiles qu'il traverse. Sa rigueur dans le travail, ses conseils et ses qualités humaines ont assurément contribué à enrichir ma réflexion personnelle sur l'enseignement de la chimie. Je lui suis très reconnaissant.

Je remercie également, M. Zerkout Said, Maître de conférences à l'ENS de Kouba, pour avoir accepté d'être mon Directeur de thèse. Il a su m'apporter son aide et son soutien durant toute cette période de préparation.

Madame Hassani Aicha, Professeur à l'ENS de Kouba, m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse et je l'en remercie sincèrement.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ourari Ali, enseignant de chimie à l'université de Sétif pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail et d'avoir accepté le déplacement pour participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Lounis Ali, Professeur didacticien et Directeur du laboratoire de didactique des sciences à l'ENS, ainsi qu'à Monsieur Selatnia Amar, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail en me faisant l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration des collègues enseignants de l'ENS qui ont accepté de prendre sur leur temps d'enseignement pour faire passer mes questionnaires à leurs étudiants, des étudiants qui se sont prêtés à ces interrogations supplémentaires. Qu'ils soient tous remerciés.

Le soutien matériel et l'hospitalité de tout le personnel de l'IUFM d'Aquitaine ont grandement aidé à mener ce travail à son terme. Qu'il trouve ici ma reconnaissance et ma sympathie.

Mon ami et collègue, Boukhechem Md Salah, a su de part les nombreux débats que nous avons tenu durant toute la préparation de nos thèses tant à l'ENS qu'à l'IUFM, m'apporter un plus en se prêtant à mes expérimentations et en m'offrant son temps et ses réflexions. Je le remercie très sincèrement.

Pour leur aide matérielle, je tiens à remercier T. Benzaoui et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Enfin, une phrase n'est que peu de chose pour remercier mes proches, mes amis et ma famille pour leur soutien sans faille.

Thèse réalisée avec le soutien du laboratoire de didactique des sciences de l'Ecole Normale Supérieure de Kouba et de l'IUFM d'Aquitaine, antenne de Pau. Université Bordeaux 2 -

ملخص الأطروحة

العنوان: " دراسة التحصيل المفاهيمي للمعارف المتعلقة بنمذجة الرابطة التساهمية في المركبات العضوية من طرف طلبة جزائريين يعتزمون تدريس العلوم الفيزيائية مستقبلا." انطلاقا من فرضية البحث " الصعوبات التي يواجهها الطلبة في تفسير فاعلية المركبات العضوية ، مصدرها عدم تحكمهم في مفاهيم سجل النماذج " قمنا من خلال هذا العمل بتحليل مدى استيعاب الطلبة للمعارف المتعلقة بالنماذج المستعملة في وصف بنية المركبات التساهمية. ما هي التصورات البديلة و "هياكل المعرفة" التي بنيت من طرف هؤلاء الطلبة ؟ هل بإمكانهم، استنادا إلى نفس البنية المفاهيمية ، وضع علاقة تربط بين المفاهيم المختلفة ذات الصلة بكل من : تمثيل الصيغ التساهمية وفقا لنموذج لويس، تهجين الأوربيتالات (الأفلاك) الذرية و أخيرا وصف تشكل الأوربيتالات الجزيئية (σ ، π) في الجمل المثبتة و المترافقة.

من خلال تحليل الأجوبة على ثلاثة استبيانات مكتوبة و من خلال الحوار المتبادل بين طلبة مختلف الأفواج أثناء الأنشطة المسجلة تبين أن المعرفة المحصلة (المستوعبة) من طرف غالبية الطلبة تبقى ناقصة و لا يمكن وصفها بمعرفة تفسيرية ذات دراية نظرية، لقد تحصلوا فقط على بعض المعارف التي يمكن أن توصف بأنها " إجرائية " بالنسبة لمختلف نماذج الرابطة التساهمية. كما انه قد تبين أيضا أن عددا كبيرا من الطلبة غير قادر على شرح و تبرير المفاهيم المعنية بالأمر، بحيث يكسبها معنى يمكن من توظيفها في مجال استعمالها:

- لديهم صعوبة في وضع طريقة منهجية منطقية لتمثيل البنى التساهمية وفقا لنموذج لويس، لاسيما عندما يتعلق الأمر بوصف البنى الإلكترونية لأنواع المشحونة ؛
- يخلطون بين تشكل الأوربيتالات (الأفلاك) الذرية الهجينة و تشكل الأوربيتالات الجزيئية المؤدية الى تكوين الروابط ؛
- غير قادرين على ترجمة بشكل صحيح، الروابط (البسيطة ، المزدوجة و الثلاثية) في صيغ لويس باستخدام مفاهيم نموذج الكم (اوربيتال ذري، أوربيتال جزيئي σ و π ، الترافق الإلكتروني الخ.) بغية تمثيلها بهذا الأخير؛

استنادا للمنطق التفكيري المستخدم من طرف الطلبة ،استنتجنا احتمال بناء بعض " هياكل المعرفة" استخدموها في التحصيل المعرفي المتعلق بنمذجة الرابطة التساهمية ، بالإضافة الى ذلك تم الكشف عن عدد من التصورات البديلة. أخيرا أدلينا ببعض الاقتراحات لتحسين التدريس.

الكلمات المفتاحية: رابطة تساهمية، نموذج لويس، تهجين، اوربيتال ذري و جزيئي، تصورات بديلة، هيكل معرفي، التحصيل المفاهيمي

Résumé de la thèse

En partant de l'hypothèse que les difficultés rencontrées par les étudiants dans l'interprétation de la réactivité des composés organiques ont pour origine leur non maîtrise des concepts du registre des modèles, nous avons cherché dans ce travail à analyser dans quelle mesure les étudiants ont intégré les savoirs relatifs aux modèles permettant de décrire la structure des édifices covalents. Qu'elles sont les conceptions alternatives et ou « structures de connaissance » que se sont construits les étudiants ? Arrivent-ils à mettre en relation dans une structure conceptuelle les différents concepts liés à, la représentation des édifices covalents selon le formalisme de Lewis, à l'hybridation des orbitales atomiques et à la description de la formation des orbitales moléculaires (σ et π) dans les systèmes localisés et conjugués ?

Les analyses des réponses à trois questionnaires écrits et des échanges entre étudiants lors de séquences d'activités de groupes enregistrées montrent que le savoir intégré par la majorité des étudiants ne peut être qualifié de savoir opérant. Ils ont seulement intégré quelques savoirs, pouvant être qualifiés de procéduraux, relatifs aux différents modèles de la liaison covalente. De très nombreux étudiants sont dans l'incapacité d'explicitier et de justifier les concepts mis en jeu de manière à leur donner du sens pour les rendre fonctionnels dans leur champ d'utilisation :

- Ils rencontrent des difficultés pour mettre en œuvre une procédure systématique de raisonnement pour représenter un édifice covalent selon le formalisme de Lewis, plus particulièrement lorsqu'il s'agit de décrire les structures électroniques d'espèces chargées ;
- Ils font la confusion entre la formation d'orbitales hybrides et la formation d'orbitales moléculaires conduisant à la formation des liaisons ;
- Ils ne sont pas capables de traduire correctement les représentations des liaisons simples, doubles ou triples dans les formules de Lewis en utilisant les concepts du modèle quantique (orbitale atomique, orbitale moléculaire σ ou π , délocalisation des électrons) et leurs représentations.

Des raisonnements utilisés par les étudiants dans la réalisation des tâches proposées, nous avons inféré des structures de connaissance possibles de leur intégration conceptuelle des savoirs relatifs à la modélisation de la liaison covalente. De plus un certain nombre de conceptions alternatives ont été mises en évidence. Enfin, des propositions pour l'enseignement ont été formulées.

Mots clés : liaison covalente, modèle, Lewis, hybridation, orbitales atomiques et moléculaires, conception alternative, structure de connaissance, intégration conceptuelle.

INTRODUCTION

Une majorité d'enseignants et d'étudiants considèrent que la chimie organique peut être qualifiée de difficile (Loumouamou, 1998). En effet, l'approche de la chimie organique, science de la diversité illimitée autant que science de la complexité, ne peut-être que multifactorielle (Barlet, 1999). Les paramètres qui contrôlent les espèces en réaction ou plutôt leur sociologie moléculaire sont très nombreux :

- Structure électronique et spatiale de la molécule solvatée,
- Interaction espèces-solvant,
- Structure et interaction des réactifs et des substrats,
- interactions intra- et intermoléculaires,
- énergie de liaison, énergie d'activation, enthalpie libre, etc.

Pour les enseignants il s'agit avant tout de « comprendre », « raisonner » et « structurer », c'est-à-dire avoir des capacités d'un certain niveau cognitif. Pour les étudiants il s'agit avant tout d'apprendre et de mémoriser pour réussir en chimie organique plutôt que de mettre en relation les différents concepts sous-jacents (Barlet et al., 1999). Il en résulte que les concepts enseignés conduisent souvent les étudiants à développer des conceptions erronées, (Henderleiter et al., 2001 ; Hassan et al., 2004 ; Hodges & Harvey, 2003 ; Kind, 2004 ; Taagepera & Noori, 2000). Rushton et al. (2008) montrent que ces conceptions sont persistantes même après plusieurs années d'enseignement.

La chimie organique s'est constituée historiquement à travers trois paradigmes (Loumouamou, 1998 ; Barlet, 1999) : le paradigme Lewis (doublets liants et non liants, minimisation de l'énergie de liaison, approche moléculaire selon Lewis) complété par le modèle VSEPR de Gillespie permettant de prévoir la géométrie des molécules ; le paradigme milieu (permettant des considérations sociomoléculaires avec les volets macroscopiques de la thermodynamique et de la cinétique) et le paradigme quantique (orbitales atomiques et moléculaires, hybridation des orbitales, méthode LCAO, etc.) permettant d'interpréter de façon plus complète la mésomérie, la différence entre liaisons σ et π , l'équivalence des liaisons dans les systèmes symétriques, la délocalisation des électrons, etc. Le praticien va ensuite prendre en compte les différents effets chimiques possibles, par

exemple stériques (liés ou non à la solvatation) et électroniques (ou effets inductifs et mésomères), pour expliquer le déroulement du processus chimique.

Dans le contexte de complexité expérimentale de la chimie organique, il est hautement souhaitable de pouvoir disposer d'une modélisation prédictive, mais la première fonction de la modélisation vise à interpréter la richesse expérimentale, à expliquer plutôt qu'à prédire (Barlet, 1999). Lafarge (2010) a identifié les principaux éléments de modèles issus de différents registres théoriques (thermodynamique, cinétique, classique ; modèle de Lewis et électrostatique ; modèle quantique) nécessaires pour interpréter un mécanisme de réaction (cas des réactions de substitution sur un halogénoalcane et d'hydrogénation d'un alcène) au regard du savoir de référence. Plusieurs concepts relatifs à la structure des édifices covalents y figurent : énergie/stabilité des liaisons covalentes, défaut ou excès d'électrons, polarisabilité des liaisons (en relation avec leur stabilité), disponibilité d'un doublet, stabilité relative des « liaisons » π et σ , recouvrements orbitaux, coefficients des OM, niveaux énergétiques, géométrie spatiale, encombrement stérique. La modélisation microscopique, associée à la dualité espèce-structure est en effet une caractéristique épistémologique de la chimie (Barlet & Plouin, 1997). C'est le point de départ nécessaire pour prédire et rationaliser la réactivité à l'échelle moléculaire et les propriétés physiques à l'échelle macroscopique (Hassan et al., 2004). Dans cette approche par la relation structure/réactivité il est important que les étudiants aient une compréhension claire des idées sous-jacentes (structure et stéréochimie, liaisons et polarité des molécules, nature de la liaison chimique et charges formelles, etc.) de façon à donner du sens aux mécanismes réactionnels. C'est pourquoi, dans l'enseignement, l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique se fait essentiellement par une entrée microscopique. Il s'agit de localiser, sur le substrat séparé de son environnement, les charges partielles et les sites de réactivité, nucléophiles ou électrophiles. La symbolique des flèches modélise ensuite les transferts d'électrons et conduit l'étudiant à penser, si l'enseignant n'y prend pas garde, que l'espèce « réactif » choisit un seul substrat-cible, en un lieu localisé et prévisible à l'avance. C'est la conception du réactif intelligent qui sait à l'avance où il doit frapper, au mépris des aspects cinétiques et thermodynamiques (Barlet & Plouin, 1997, Barlet, 1999).

Lors de leur enseignement de chimie organique, les étudiants sont confrontés à un grand nombre de termes spécifiques à la discipline avec lesquels ils ne sont pas familiers (groupes fonctionnels, énergie et réactivité, stéréochimie et chiralité, équatorial et axial, etc.) S'ils assimilent ces termes de façon inappropriée dans leur vocabulaire, l'application de ces termes

et des concepts qui leur sont liés relèvent d'un jeu de hasard (Rushton et al., 2008). D'autre part, dans l'enseignement de la chimie organique, il est habituel de présenter le contenu sous une forme symbolique (formules développées et équations). La réactivité est largement déterminée à partir de l'étude de la chaîne carbonée et de sa stéréochimie (Hassan et al., 2004) et les mécanismes des réactions sont interprétés par des transferts d'électrons et symbolisés par des flèches courbes. Cependant, il y a une différence entre ce que l'enseignant écrit au tableau et ce que notent les étudiants (Bodner & Weaver, 2008). Les enseignants écrivent des symboles qui représentent une réalité physique, tandis que pour la plupart des étudiants le symbolisme de chimie organique n'a pas de signification claire (Anderson & Bodner, 2008 ; Bhattacharyaa, 2008 ; Bhattacharyaa & Bodner, 2005 ; Bodner & Weaver, 2008 ; Ferguson & Bodner, 2008 ; Pribyl & Bodner, 1987 ; Shane & Bodner, 2006). Ils ont par exemple tendance à voir une molécule comme une collection d'atomes, qui réagissent plus ou moins de façon indépendante plutôt que comme un système d'électrons. En outre, comme ils n'ont souvent qu'une connaissance superficielle des concepts et des modèles de la chimie, les étudiants rencontrent des difficultés à transférer les connaissances et processus appris, aussi bien du domaine de la chimie physique vers la chimie organique que d'un domaine de la chimie organique vers de nouveaux problèmes à résoudre (Bhattacharyya, 2008 ; Ferguson & Bodner, 2008).

Au cours de nos enseignements, nous avons constaté que les étudiants de la licence de sciences physiques rencontraient des difficultés dans l'interprétation de la réactivité des composés organiques et notamment dans la prévision des sites réactifs et l'interprétation de leur réactivité en termes de rupture et de formation de liaisons. Comme l'interprétation de la réactivité des composés organiques repose, du moins en partie, sur la modélisation de la liaison covalente, nous avons cherché, dans un premier temps, à évaluer dans quelle mesure les concepts relatifs à cette modélisation sont présents dans la mémoire à long terme des étudiants ayant suivi les cours de chimie organique. Notre hypothèse de départ est que « *les difficultés rencontrées par les étudiants dans l'interprétation de la réactivité et la prédiction des sites réactifs des composés organiques ont pour origine la non maîtrise du registre des modèles* ». Nous envisageons, dans un travail ultérieur, d'évaluer la capacité des étudiants à réaliser la relation structure/réactivité.

Dans ce travail nous nous sommes donc intéressés à l'intégration conceptuelle, par des étudiants se destinant aux carrières de l'enseignement. Ces apprenants ont reçu des enseignements ayant des caractéristiques voisines, relatifs aux modèles permettant de décrire

la structure des édifices covalents: modèle de Lewis, orbitales hybrides, modèle quantique. Nous avons essayé d'analyser, dans quelle mesure les futurs enseignants ont intégré ces savoirs ? Sont-ils capables de décrire une structure covalente en termes de doublets liants, doublets non liants et d'éventuelles lacunes électronique? Que représente pour eux le concept d'hybridation des orbitales ? Peuvent-ils traduire correctement les représentations des liaisons simples, doubles ou triples dans les formules de Lewis en utilisant les concepts du modèle quantique (orbitale atomique, orbitale moléculaire σ ou π , délocalisation des électrons) et leurs représentations ? Quelles difficultés rencontrent – ils dans l'appropriation des modèles compte tenu de l'enseignement reçu ?

Pour répondre à ces questions et en tenant compte des différentes considérations précédentes, notre travail a été structuré de la façon suivante :

Dans le chapitre I, quelques considérations relatives aux modèles et à leurs représentations seront présentées. Qu'est-ce qu'un modèle ? Que faut-il entendre par représentation d'un modèle ? Quelles sont les fonctions des modèles et des représentations ? Ces considérations seront illustrées par des exemples relatifs à la modélisation de la liaison covalente et des structures moléculaires. Nous nous intéresserons ensuite au savoir de référence concernant la modélisation de la liaison covalente. Après une brève étude montrant l'évolution historique de la modélisation du « lien chimique », des atomes crochus des philosophes Grecs aux orbitales moléculaires, seront introduits les concepts du savoir à enseigner au niveau universitaire. C'est par rapport à ces éléments de savoir que sera évalué s'il y a eu ou non intégration conceptuelle par nos étudiants.

Le chapitre II est consacré à la présentation de notre recherche. Pour donner du sens aux représentations des structures moléculaires il faut être capable de mettre en relation différents concepts abstraits (doublets liants ou non, O.A. pures ou hybrides, OM σ et π , etc.). Rechercher s'il y a eu intégration conceptuelle c'est estimer dans quelle mesure les étudiants se sont construits une structure de connaissances acceptable reliant ces différents concepts. Nous présenterons dans un premier temps le cadre théorique concernant le processus par lequel un individu s'approprié des savoirs et se construit une structure de connaissances lui permettant de donner du sens aux informations reçues. Seront ensuite répertoriées les difficultés identifiées par différents auteurs susceptibles d'être rencontrées par des étudiants dans l'appropriation des savoirs relatifs à la liaison covalente. Enfin, après avoir précisé l'enseignement reçu par les étudiants qui seront interrogés dans notre étude, les questions et

hypothèses de notre recherche seront précisées ainsi que la méthodologie de recueil des données.

L'objet du chapitre III, est d'identifier les connaissances du contenu disciplinaire relatif à la structure électronique des édifices covalents maîtrisées par nos futurs enseignants. Nous chercherons à évaluer, à partir de l'analyse des réponses à un questionnaire écrit et des échanges entre étudiants lors de séquences d'activités de groupes, dans quelle mesure ils ont assimilé la modélisation de la «structure électronique» des composés organiques sous l'angle du modèle de Lewis, modèle qu'ils auront à enseigner au lycée.

C'est à l'analyse des difficultés rencontrées par les étudiants dans l'intégration du concept d'orbitale hybride qu'est consacré le chapitre IV. C'est un concept qu'ils doivent utiliser, d'une part pour décrire la formation des orbitales moléculaires σ et π en chimie organique et, d'autre part, pour parler de la géométrie des molécules. Des insuffisances dans la maîtrise de ces concepts peuvent représenter un obstacle pour l'interprétation de la réactivité des composés organiques. Dans ce chapitre, nous essaierons d'analyser comment ils ont relié, dans une structure conceptuelle, des différents concepts liés à l'hybridation et quelles sont les conceptions alternatives que les étudiants se sont construits.

Dans le chapitre V, nous allons tenter d'analyser dans quelle mesure de futurs enseignants en fin de formation sont capables de mettre en relation les modèles de Lewis et quantique de la liaison covalente et de coordonner les représentations y afférant pour décrire les liaisons simple, double ou triple en termes d'orbitales moléculaires σ et π . Dans quelle mesure les étudiants sont capables de représenter en termes de recouvrements d'orbitales atomiques la formation des liaisons dans le cas des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène et de déterminer la géométrie des molécules mise en jeu ? Comment ont-ils intégré les caractéristiques des liaisons σ et π dans les différents ordres de liaisons en termes de symétrie (pourvue ou dépourvue de symétrie axiale), de localisation ou de délocalisation d'électrons, de stabilité (force) et de longueur ?

Enfin dans la conclusion générale nous essaierons de répondre aux différentes questions de notre recherche, d'examiner si nos hypothèses de recherche ont été ou non validées et de faire quelques propositions pour l'enseignement.

CHAPITRE I

LA MODELISATION DE LA LIAISON COVALENTE

Tout comme le physicien ou le biologiste, le chimiste (par exemple le chimiste organicien) utilise des modèles pour étudier les propriétés physique et chimiques des espèces qu'il manipule (Dumon, 2005 ; Loumouamou, 1998). Mais une différence importante de la chimie, par rapport à la physique par exemple, est que l'activité de modélisation en chimie ne se contente pas de donner une description possible de l'interaction entre objets du monde réel, elle change les objets et travaille sur de nouveaux objets dans une approche théorique (Le Maréchal, 1999). En effet, la particularité de la chimie est que peu d'observations macroscopiques peuvent être interprétées sans le recours à une représentation à l'échelle microscopique sous forme de modèles. Le modèle en chimie fonctionne le plus souvent sur un type d'explication que Halbwachs (1973, p.77-81) nomme "bathygène", c'est à dire une *"explication par le niveau le plus profond et par les structures sous-jacentes"*. Par exemple, l'interprétation des réactions en chimie organique nécessite de s'intéresser aux objets du monde microscopique que sont les molécules, à leur structure géométrique, aux liaisons entre atomes et aux électrons mis en jeu dans ces liaisons. Il ne fait aucun doute que la liaison chimique, en particulier la liaison covalente, est l'un des concepts fondamentaux de la chimie. C'est également l'une des notions clés dans le domaine de la chimie organique. Elle fait partie des domaines de sciences physiques où la compréhension est développée à travers divers modèles – conçus eux même à partir d'une série de principes physiques – et où les apprenants sont censés interprétés un éventail de représentations symboliques disparate de ces liaisons. (Taber & Coll, 2002)

Le concept enseigné est perçu par les enseignants ainsi que par les apprenants comme difficile et conduit souvent les étudiants à développer des conceptions erronées (cf. chapitre II). Bon nombre de ces conceptions erronées proviennent d'une sur- simplification des modèles utilisés dans les manuels scolaires et d'une pédagogie traditionnelle qui présente une vision limitée et parfois erronées des questions relatives à la liaison chimique (Levy Nahum & al, 2010). Selon ces auteurs, les concepts associés à la liaison covalente et à la structure moléculaire sont très abstraits et, pour bien les comprendre, les étudiants doivent maîtriser les

notions clés tels que le concept d'orbitale, de répulsion électronique, d'électronégativité et de polarité. Sanchez-Gomez et Martin (2003), jugent que si le modèle quantique constitue, dans l'état actuel des connaissances, le meilleur moyen d'approcher la « réalité », les chimistes aiment encore utiliser des modèles plus anciens (tel que le modèle de Lewis) qu'ils maîtrisent, sachant qu'ils sont moins performants et qu'ils ne donnent qu'une représentation limitée de la structure de la matière. Ces modèles continuent à fournir un ensemble d'explications de phénomènes chimiques dans les deux registres macroscopique et microscopique.

Dans ce chapitre, nous allons essayer, dans un premier temps, d'apporter quelques éclaircissements à ce qu'il faut entendre par modèle et par représentation, à préciser quelles sont les fonctions des modèles et des représentations, à justifier l'utilisation de représentations multiples d'un même modèle ou de divers modèles pour décrire un même objet ou phénomène chimique. Nous nous intéresserons ensuite au savoir de référence relatif à la liaison covalente : sa construction historique et son contenu scientifique actuel. Cette analyse de contenu nous fournira des repères pour analyser les savoirs assimilés ou non par les étudiants.

1. Les modèles et leurs représentations

1.1. Brève introduction épistémologique : la théorie, le modèle et la réalité

Les conceptions actuelles des épistémologues est que la science est une œuvre d'invention et non une œuvre de découverte découlant de la simple observation des phénomènes. Le scientifique travaille sur un réel auquel il va se référer et qu'il va chercher à rendre intelligible. En fait, le scientifique ne se propose pas d'expliquer le réel, mais l'idée qu'il se fait du réel à étudier. Sa description est une construction mentale liée à des observations et à des connaissances antérieures, elle est conditionnée par la problématique adoptée

• *Qu'est ce qu'une théorie?*

On peut considérer une théorie comme un ensemble de concepts organisés de manière cohérente dont la fonction essentielle est d'interpréter et surtout de prévoir une grande variété d'évènements et de phénomènes perçus par l'homme. En cela, elle tend vers l'universalité, son champ d'application est vaste. C'est une création de l'esprit humain qui ne doit pas être confondue avec une représentation complète de tous les aspects du monde réel (Popper, 1984).

• *Qu'est-ce qu'un modèle?*

Comme l'esprit humain est incapable de traiter tout à la fois, il faut sérier les problèmes, les simplifier. Le questionnement retenu par le scientifique lui permet de définir la situation physique (système limité extrait du monde réel et supposé soumis à un ensemble limité de facteurs) qu'il se propose d'expliquer. Pour Halbwachs (1974), connaître une situation physique c'est la représenter par un modèle. Alors que la théorie est un système général qui tend vers l'universalité, le modèle est un système explicatif partiel adapté à un champ expérimental donné. Donc, la représentation consiste à mettre en correspondance certaines des parties de la réalité (situations physiques) et des parties du modèle (concepts : unités élémentaires constituant le modèle). Cette relation entre la théorie, le modèle et la réalité est schématisée de la façon suivante par Robardet & Guillaud (1997).

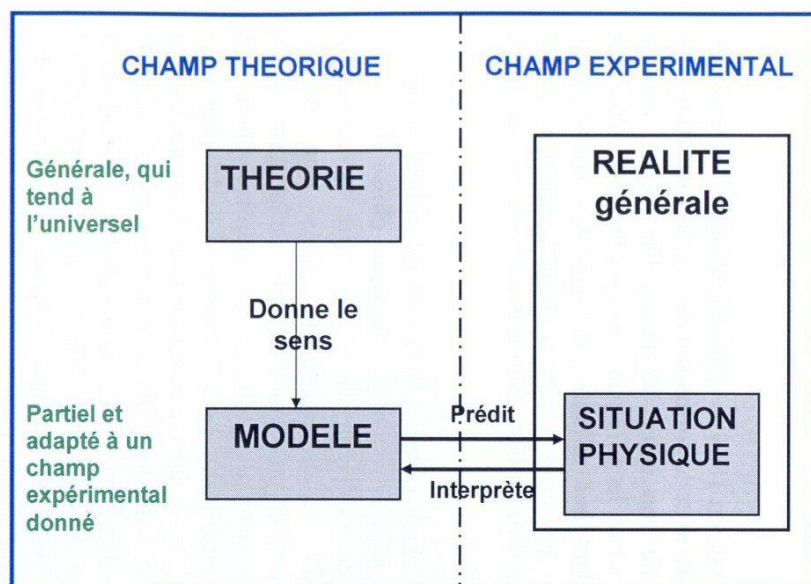


Figure 1 : Réalité, théorie et modèle

• *Comment définir un modèle?*

De nombreuses définitions d'un modèle figurent dans la littérature (Halbwachs, 1974 ; Walliser, 1977 ; S. Bachelard, 1979 ; Drouin, 1988 ; Host, 1989 ; Robardet, 1990 ; Bissuel, 2001). Elles se rejoignent ou se complètent. On peut retenir comme définition synthétisant ces différents points de vue celle donnée par Robardet et Guillaud (1997) : "Un modèle est un outil rationnel construit au moyen d'un langage en vue de permettre l'étude d'une réalité empirique locale parfaitement circonscrite à un ensemble de phénomènes déterminés".

On ajoutera à cette définition ce qui caractérise un modèle :

- Il est généalogiquement défini (il a des parents théoriques) ;
- Il est porté (au sens transmis) par un ou plusieurs formalismes qui ne doivent pas être confondus avec le modèle. Ce formalisme participe à la mobilisation (évocation, choix, etc.) du modèle par l'apprenant et le chercheur ;
- Il a un domaine de réalité de référence, la situation physique qu'il est chargé d'expliquer.

1.2. Les fonctions d'un modèle

Si sur la définition du mot modèle les scientifiques ne sont pas toujours d'accord entre eux, un consensus existe sur les fonctions du modèle : une fonction de représentation, avec pour finalité expliquer et prévoir.

Se représenter :

Pour Martinand (1990), c'est la fonction la plus importante des modèles : une explication, une prévision s'appuie sur la représentation du réel auquel on se réfère. L'activité de représentation consiste (Host, 1989), d'une part à définir les objets de la science (concepts de substance chimique, de molécule, d'atome, de liaison chimique, etc.), d'autre part de substituer aux corrélations aléatoires entre objets et événements perçus globalement des relations systématiques (ou lois) qui relient les concepts définis précédemment. Cette description particulière des objets ou des événements s'inscrit dans une démarche de recherche du commun sous la diversité (Larcher, 1996). Nous ajouterons que dans de nombreux cas, et en particulier en chimie, les concepts de base du modèle sont exprimés en terme d'objets qui, bien que ne tombant pas sous les sens, sont censés exister réellement (atomes, molécules, ions, liaison chimique, etc.).

Expliquer :

Pour Genzling & Pierrard (1994) un modèle possède un pouvoir explicatif s'il est capable de relier un phénomène, un fait d'observation, une propriété ou un changement de propriété, ... à un ou plusieurs descripteurs (propriétés, grandeurs physiques, etc.) du système qui fait problème. Un tel modèle sert de médiateur pour cette mise en relation grâce à son pouvoir d'interprétation, aux relations sémantiques qu'il permet de construire entre les objets du modèle (les concepts) et les éléments et/ou structure de la réalité phénoménale, à la simulation. Il faut être conscient qu'un modèle n'explique que certains aspects d'un phénomène. Le modèle opère en quelque sorte sur une réalité reconstruite par la pensée, simplifiée, pré- modélisée par le scientifique (Robardet et Guillaud, 1997).

Prévoir :

Pour S. Bachelard (1979), "*Le modèle a une fonction métathéorique de justification aussi bien qu'une fonction heuristique d'enrichissement de la science*". Cette fonction heuristique est également mise en avant par Kuhn (1970) dans le cadre du fonctionnement de la "science normale" : "*Ils fournissent au groupe (des scientifiques) des métaphores et des analogies préférées ou permises. Ils contribuent à déterminer ce qui sera accepté comme une explication et comme une solution d'énigme*". Drouin et Astolfi (1992) ajoutent : "*Le modèle permet de rendre compte de processus évolutifs, de transformation d'un système sans qu'il y ait besoin de regarder la réalité elle-même. Mais cette fonction prédictive n'a d'intérêt que si une confrontation est potentiellement possible avec le processus réel*". En d'autres termes, un modèle prédictif permet de formuler des hypothèses sur des phénomènes non encore observés, de guider la recherche.

Commentaires

La finalité d'un modèle est donc de rendre le réel intelligible. Précisons cela sur l'exemple de l'eau. Si l'on s'intéresse à la géométrie de la molécule d'eau, on peut utiliser le simple modèle des atomes liés pour la représenter à l'aide d'une maquette dénommée « modèle » moléculaire (a).

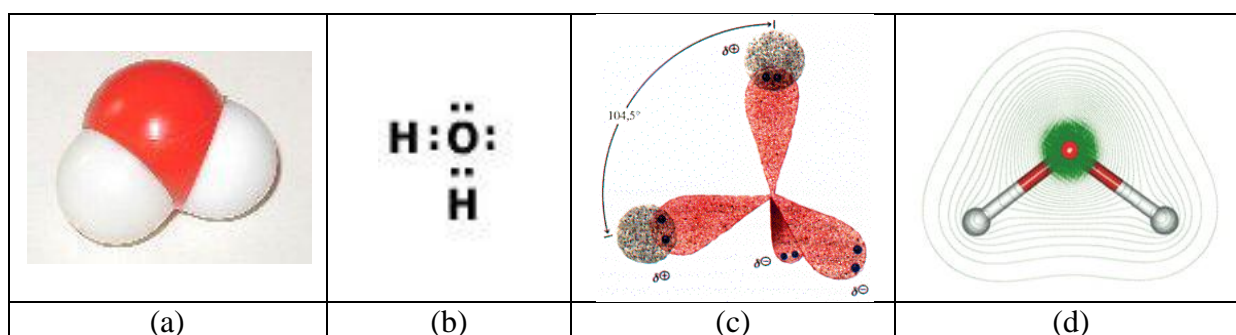


Figure 2 : Représentations de différentes modélisations de la molécule d'eau.

Pour expliquer le fait que deux atomes d'hydrogène sont liés par une simple liaison à un atome d'oxygène, le recours au modèle de l'atome constitué d'un cœur et d'électrons de valence associé au modèle de Lewis de la liaison chimique s'impose (b). L'oxygène partage deux de ses électrons de valence avec les deux hydrogènes (qui n'en ont qu'un) pour former les deux doublets de liaison. Mais il reste deux doublets libres sur l'oxygène. L'existence de ces doublets pourra être invoquée pour expliquer la géométrie coudée de la molécule d'eau. Dans le cadre du modèle de la répulsion des paires d'électrons de valence de Gillespie, la molécule est de type AX₂E₂ (E représente une paire libre), la disposition des paires liantes et

libres est organisée suivant une structure géométrique tétraédrique (c). L'action répulsive exercée par les paires libres sur les paires liantes permet d'interpréter l'angle de liaison de $104,5^\circ$. Mais comment expliquer cette géométrie ? En effet, la structure électronique de la couche de valence de l'atome d'oxygène est $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Les électrons célibataires permettant la formation des liaisons sont décrits par deux OA p orthogonales, l'angle H–O–H devrait être de 90° . Le recours à l'hybridation sp^3 de l'atome d'oxygène (c) permet de répondre à la question. Mais une autre réponse peut être formulée à partir de calculs conduisant à la représentation des courbes d'isodensité électronique (d). La géométrie de la molécule associée à la présence de charges formelles de signes différents sur les atomes liés permet d'interpréter le caractère polaire de la molécule d'eau.

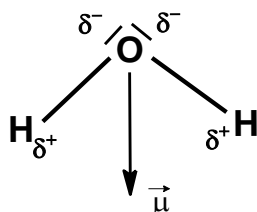


Figure 3 : représentation de la polarité d'une molécule d'eau dans le cadre du modèle de Lewis

Cela nous amène à une caractéristique essentielle de l'activité de modélisation : sélectionner des éléments pertinents du système. Toute activité de modélisation consiste à trier ce qui est pertinent de ce qui ne l'est pas. Modéliser, c'est accepter de perdre de l'information sur le système, un modèle est toujours une représentation partielle d'un système. Il résulte d'un choix qui doit être explicité.

1.3. Les modèles et leurs représentations

Les modèles remplissent également une fonction de communication. Pour cela ils sont exprimés dans un langage formalisé plus ou moins abstraits qui peut être défini comme un système cohérent et structuré de notions reliées entre elles par un ensemble de règles d'organisation pouvant être traduites sous la forme de relations littérales, de lois, de schémas, de courbes, de constructions géométriques, d'équations numériques, etc. (Walliser, 1977 ; Robardet & Guillaud, 1997). Walliser (1977) distingue en particulier :

- Les langages littéraires formés de symboles littéraires assemblés en une structure de concaténation : langues parlées ou langages spécialisés ;
- Les langages iconiques formés de symboles graphiques formant des structures variées ;

- Les langages logico-mathématiques formés de symboles abstraits (symboles logiques, symboles signifiants obéissant à diverses structures).

Larcher (1996) parle de figuration des modèles, Khanfour-Armalé et Le Maréchal (2009) utilisent le terme de représentation (c'est ce terme que nous adopterons). Ce sont les outils qui permettent à la fois la manipulation personnelle du modèle et la communication. En chimie ces représentations sont généralement des représentations symboliques à caractère formel, en ce sens que ce qui permet de les manipuler intellectuellement, ce n'est pas la référence à un monde d'objets (plus ou moins théorisés) mais une structure formelle avec ses mots et ses invariants, tout cela s'exprimant dans un langage (formalisme) donné (Walliser, 1977 ; Orange, 1997).

Les modèles pouvant être exprimés par différentes représentations (modèles moléculaires ou maquettes, schémas, symboles, formules mathématiques, tableaux, etc.), il ne faut donc pas confondre le formalisme et le modèle. Par exemple, le modèle de l'atome de Bohr ne correspond en aucun cas avec l'image du système planétaire qui en est souvent donné dans les ouvrages. Le modèle de N. Bohr¹ repose sur deux postulats émis en 1913 pour interpréter le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

- Un système atomique ne peut exister que dans certains états stationnaires d'énergie. Le passage d'un état à un autre se fait par émission ou absorption d'énergie ;

- la fréquence ν de la radiation échangée pour faire passer le système d'un état énergétique initial E_1 dans un état énergétique final E_2 est exprimée par la relation $\nu = (E_2 - E_1)/h$. Les valeurs positives de ce rapport indiquent que l'énergie a été absorbée, les valeurs négatives qu'elle a été émise.

Il en résulte une première représentation mathématique de ce modèle sous la forme :

$$\Delta E = h\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \left[\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

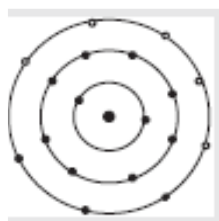
h = constante de Planck ; n = nombre quantique

e et m = charge et masse de l'électron

Représentation qui permet à Bohr de retrouver les résultats expérimentaux déjà connus relatifs au spectre d'émission de l'hydrogène, et interprétés de façon empirique par J.J.

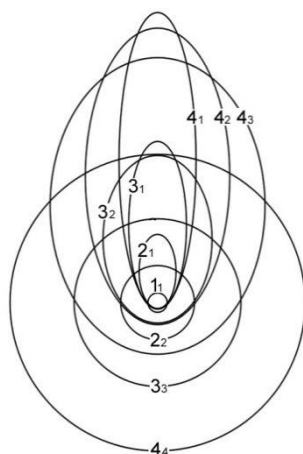
¹Bohr N. (1913). On the spectrum of hydrogen. *Manuscript adressé à la Société Physique de Copenhague*, le 20 décembre 1913 ; *Fysisk Tidsskrift*, 12, 97 (Giunta) et *Philosophical Magazine*, série 6, 26, July 1913, 1-25. (Giunta)

Balmer (en 1885)² et J. Rydberg (en 1890)³, en utilisant le niveau microscopique : les états d'énergie de l'électron dans l'atome. Dans le but d'assurer l'adéquation entre l'hypothèse selon laquelle le numéro atomique équivalait à la charge du noyau et correspondait au nombre d'électrons qui gravitent autour de lui et la forme du tableau périodique, une nouvelle composante du modèle sera formulée en 1921, le principe selon lequel : « *La configuration électronique des atomes s'obtient par remplissage progressif des niveaux disponibles dans l'ordre de leur énergie croissante* ». C'est en fait cette seule composante du modèle qui est improprement représentée dans certains manuels par un schéma du type suivant :



Notons qu'une telle représentation de l'atome « en couche d'électrons » (en fait correspondant au modèle de Kossel) n'a rien à voir avec la seule représentation des « orbites » (que l'on pourrait aujourd'hui associer à la notion d'orbitale) des électrons dans leurs différents états énergétiques donnée par Bohr (discours Nobel, 1922)⁴ :

Orbites de l'hydrogène dans le modèle de Bohr-Sommerfeld



La variété de représentations suivant le cadre théorique adopté conduit parfois à des différences qui sont à la limite de remettre en question la conception d'une notion (Khanfour-

² Balmer, J.J. (1885). *Poggendorff's Annalen*, 25, 80.

³ Rydberg, J. (1890). *Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques*. Boktryckeriet P. A. Norstedt och söner.

⁴ Bohr N. (1922). *The structure of the atom*. Nobel Lecture, 11 décembre.

Armalé & Le Maréchal, 2009). Considérons les trois représentations de la molécule H₂O (figure 4), celle avec les « modèles » éclatés usuels (a), et celles issues des calculs de la théorie AIM (atome dans la molécule) proposé par différents auteurs (b et c).

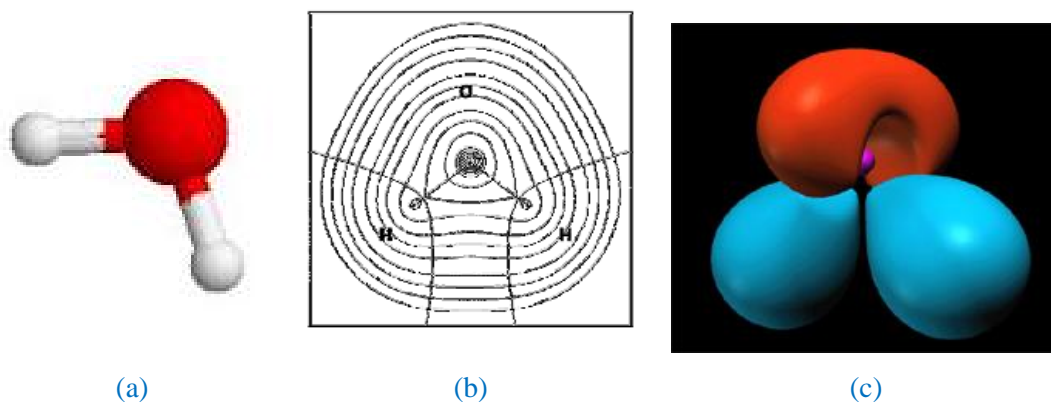


Figure 4 : Trois représentations de la même molécule : H₂O.

a) Modèle moléculaire éclaté ; (b) Courbes d'isodensité électronique (Gillespie, 2001 ; Matta & Gillespie, 2001) ; (c) Régions où la probabilité de trouver une paire d'électrons et une seule est la plus grande (image réalisée par B. Silvi et A. Savin : en bleu, doublets de liaisons, en orange, doublets libres)

La forme des atomes O et H issue des calculs de densité et de gradient de champ électronique n'a rien à voir avec celle, bien sphérique, des boules du modèle moléculaire. De plus, la priorité n'est plus donnée aux atomes, particules ultimes liées entre elles pour former une molécule, mais à la molécule elle-même, constituée de noyaux et d'électrons en interactions (Taber, 2003 ; Khanfour-Armalé & Le Maréchal, 2009).

Les trois représentations de la figure 2 sont des représentations très agrandies d'un objet non perceptibles ayant un rôle de représentation et non de description d'une situation réelle : atome sphérique, densité électronique, etc. Elles donnent à voir, mais comme le souligne S. Bachelard (1979, « *Le modèle qui donne à voir ne donne à voir qu'à l'initié qui connaît le support conceptuel qui justifie ce modèle.* »).

1.4. Fonction des représentations

Les trois fonctions cognitives des représentations sont de laisser une trace pour communiquer, de permettre la transformation de l'information, et de pouvoir, par conversion, faire apparaître différents aspects de ce qui est représenté. Nous allons nous intéresser spécifiquement aux représentations moléculaires.

Laisser une trace pour communiquer

La chimie met en jeu un grand nombre de signes qui sont autant de représentés d'un concept. Ainsi, la formule représentant l'eau est H₂O, une liaison chimique covalente est

représentée par un tiret –, ou la structure électronique d'un atome, par exemple pour le carbone, est représentée par $1s^2 2s^2 2p^2$. L'information est contenue non seulement dans les signes mais également dans l'arrangement des signes les uns par rapport aux autres, elle résulte de règles propres au système sémiotique⁵ utilisé. Par exemple H₂O désigne l'eau (aussi bien pour représenter une molécule - niveau microscopique - que la substance - niveau macroscopique) alors que HO₂ désigne le radical hydroperoxyde ; le tiret représentant la liaison covalente entre les atomes O et H de la molécule d'eau désigne, dans le cadre du modèle de Lewis, la mise en commun par chacun des atomes liés d'un électron afin de constituer un doublet de liaison ; la représentation de la structure électronique du carbone indique, dans le cadre du modèle quantique de l'atome, l'existence de deux électrons de cœur et de quatre électrons de valence, dont deux états sont décrits par l'orbitale atomique 2s et deux par deux des trois OA 2p.

Lorsqu'il s'agit de représenter une molécule, quel attribut d'une molécule doit-on utiliser comme critère pour une représentation : sa géométrie, sa densité électronique, son état énergétique, etc. ? Prenons l'exemple de la géométrie moléculaire. Le chimiste a produit des signes capables de rendre compte de cette géométrie. Ainsi, l'environnement de certains atomes de carbone est tétraédrique et plusieurs conventions permettent de le représenter par un formalisme. La représentation de Cram (figure 5),

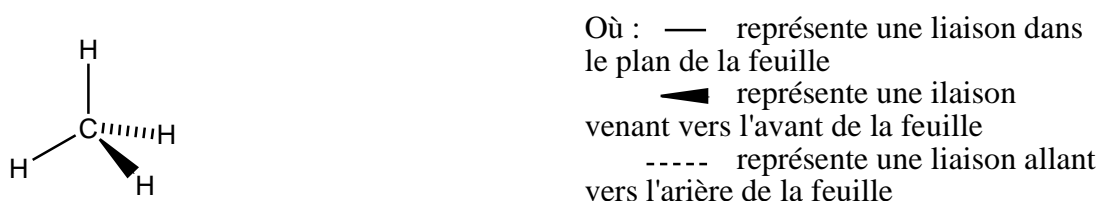


Figure 5 : Représentation de Cram de la molécule CH₄

utilise des conventions faisant appel à l'intuition. Cette représentation est en revanche trop lourde pour représenter l'organisation spatiale autour des différents atomes de carbone d'une molécule plus grosse (sucre, aminoacide, stéroïde, protéine), et d'autres types de représentations (figure 6) se révèlent alors plus performantes pour représenter leur géométrie (Khanfour-Armalé & Le Maréchal, 2009).

⁵ Un système sémiotique est un ensemble de signes, muni de règles, qui doit permettre d'accomplir les trois activités cognitives décrites précédemment : communication, traitement et conversion.

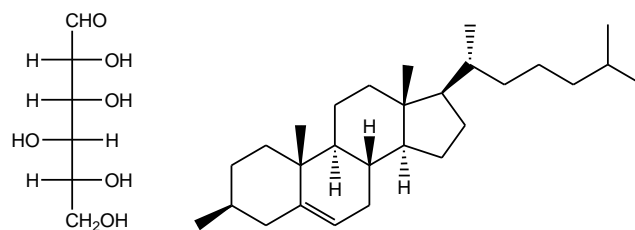
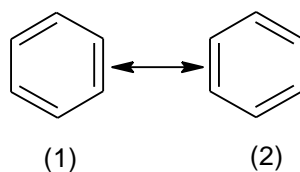


Figure 6 – Exemples de représentations moléculaires avec différentes conventions :

(a) Représentation de Fischer du glucose ; (b) Ecriture topologique du cholestérol

Permettre la transformation de l'information (à l'intérieur d'un même système de représentation ou système sémiotique)

L'activité de traitement des représentations devient fréquente dès les premiers cours de chimie organique à l'université, avec l'enseignement des mécanismes réactionnels. Le système sémiotique des formules développées et des écritures topologiques devient alors pleinement opérationnel. Prenons l'exemple de la représentation des formes mésomères de la molécule de benzène.



Prises séparément, les représentations de la molécule de benzène à l'aide des formules de Lewis laisseraient supposer qu'il existe deux formes isomères du benzène se différenciant par le positionnement des simples et doubles liaisons. La flèche à deux pointes traduit l'équivalence des deux représentations en relation avec la délocalisation des électrons π sur le cycle benzénique. Considérons maintenant le cas où l'on ajoute des substituants au cycle benzénique (figure 7). Un substituant comme OH, dont l'atome lié au système π possède des paires libres, donnent lieu à un effet +M ; un substituant comme CHO, dont l'atome lié au système π présente une liaison multiple polarisée qui l'appauvrit en électrons, donnent lieu à un effet -M.

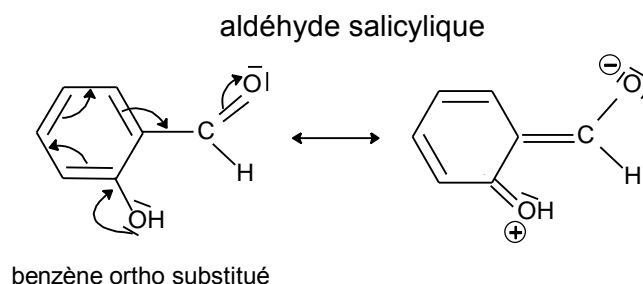


Figure 7 : Formes mésomères de l'aldéhyde salicylique

On utilise, pour représenter la délocalisation des électrons π conduisant, suite aux différents effets mésomères, à l'existence d'une forme mésomère importante de l'aldéhyde salicylique, des flèches courbes.

Permettre la conversion des informations entre systèmes de représentation

Une molécule est tout autant un modèle, car le représenté n'a jamais été observé visuellement, qu'un objet dont le chimiste suppose l'existence à l'échelle microscopique. Pour rendre compte des propriétés de ce modèle – objet, plusieurs représentations dans des domaines théoriques différents sont nécessaires. Prenons l'exemple de la molécule de dioxygène O_2 . Elle est représentée dans le cadre du modèle de Lewis avec une double liaison (figure 8). Cette représentation permet d'apparier tous les électrons de cette entité et d'être en accord avec la règle de l'octet.

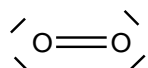


Figure 8 : Représentation de Lewis du dioxygène

Cependant, les mesures de magnétismes montrent que l'oxygène est paramagnétique, il a deux électrons non appariés. La description par une double liaison n'est donc pas correcte au regard de certains résultats expérimentaux, mais seulement dans le cadre du modèle de Lewis. Pour traduire le paramagnétisme, une autre représentation est nécessaire. C'est ce que permet la représentation d'un diagramme de corrélation des niveaux d'énergie (figure 9) dans le cadre du modèle des orbitales moléculaire (théorie quantique). On trouve un « indice de liaison » pour la molécule égal à 2 et l'on met en évidence l'existence de deux électrons non appariés.

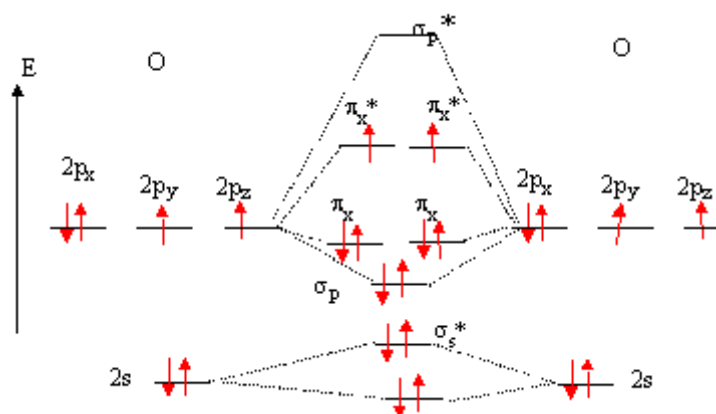


Figure 9 : Diagramme des OM du dioxygène

La conversion transforme ainsi une représentation et permet de donner un nouvel éclairage sur ce qui est représenté.

1.5. Conclusion

En permettant l'intelligibilité, la communication, la description, l'interprétation, la prévision..., les modèles permettent deux activités essentielles en ce qui nous concerne : l'enseignement et l'apprentissage.

Nous venons de voir qu'il était possible, voir nécessaire, d'utiliser des modèles différents pour décrire un même « objet », et qu'un même modèle pouvait faire l'objet de représentations diverses. C'est le type de question que l'on se pose qui détermine le modèle à utiliser et restreint le mode de représentation à choisir. Considérons les différentes représentations des molécules rencontrées dans l'enseignement de la chimie organique :

- formule brute pour indiquer les proportions suivant lesquels on trouve les éléments constitutifs de la molécule ;
- formule développée pour faire apparaître les liaisons entre atomes ; introduire la notion d'isomérie ;
- modèle moléculaire, compact pour représenter l'arrangement spatial (parfois avec une géométrie approximative) des atomes dans la molécule et la dimension relative des atomes ; éclaté pour préciser le type de liaison (simple ou multiples) entre atomes et donner une idée des angles de liaisons ;
- représentation de Lewis pour figurer la formation de doublets liants et non liants dans une molécule à partir des électrons de valence des atomes la constituant ; construire une structure

électronique d'une molécule, mais parfois avec certaines inexactitudes (cas du dioxygène par exemple) ; introduire les notions d'électronégativité et de polarité des molécules ;

- représentation utilisant le recouvrement des orbitales atomiques s, p ou hybrides pour introduire la formation des orbitales moléculaires σ et π . Ce qui permet d'interpréter la différence de nature des liaisons mises en jeu dans les différents ordres de liaisons ; d'introduire la possibilité de délocalisation des électrons π ; de parler des effets inductifs et mésomères et de l'existence de formes mésomères pour une même molécule ; d'interpréter et de prévoir les angles de liaisons dans le cas de molécules simples ;

- représentation de Cram pour représenter de façon plus précise la géométrie d'une molécule ; distinguer différents isomères ; etc.

- et d'autres représentations (Newman, Fischer) pour parler de stéréochimie et du rapport structure-réactivité.

Cette possibilité de représentations multiples d'un même modèle - objet amène à dire, en accord avec Duval (1995), que c'est la coordination de l'ensemble des représentations (Duval parle de registres sémiotiques), et la distinction entre le représentant et sa signification, qui permet de donner du sens au(x) modèle(s) et de favoriser ainsi l'intégration conceptuelle des connaissances.

2. Brève étude historique de la construction du savoir de référence

Avant la découverte de l'électron, différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer l'origine du lien chimique dans les « *particules de première composition* », les « *molécules intégrantes* », etc. :

- Les **atomes crochus** des philosophes grecs et leurs variantes des atomistes mécanistes : *agrafes et portes* (Gassendi, 1658)⁶ ; *pores et pointes* (Lémery, 1675)⁷.

- L'**affinité union** ou de composition dont l'origine serait : des *effluves d'atomes* (G. Fracastoro, 1555)⁸ ; des *corpuscules ultra-mondains* (G.L. Le Sage, 1758)⁹ ; la polarité électrique des atomes (J.J. Berzelius, 1819)¹⁰, etc.

⁶ Gassendi, P. (1658). *Syntagma Philosophicum*, Opera Omnia, Lyon, tomes 1 et 2. Cité par H. Metzger, *Les doctrines chimiques en France du XVII^e siècle à la fin du XVIII^e*, Paris, PUF, 1923.

⁷ Lémery, N. (1675). *Cours de Chymie*. Nouvelle édition revue par M. Baron, Paris, 1756 (Gallica).

⁸ Fracastoro, G. (1555). *Opera omnia*. Venise: luntae.

⁹ Le Sage, G.L. (1758). *Essai de chymie mécanique*. Manuscrit couronné par l'Académie de Rouen (Gallica). cité par Daumas, M. (1946). *L'acte chimique*. Bruxelles-Paris : Editions du Sablon.

- Des *forces d'attraction* entre particules, pouvant être d'origine électrique (I. Newton, 1710)¹¹, compensées par des forces de répulsion, dont l'origine est souvent attribuée au « calorique » (A. Baumé, 1773¹² ; J. Dalton, 1808)¹³.

Pour certains (Newton, Dalton, Berzelius) les atomes sont accolés/juxtaposés dans les particules formées par leur union ; pour d'autres (R. Boscovich, 1763¹⁴ ; G. Fordyce, 1771¹⁵) les atomes ne peuvent être au contact. D'après Boscovich, il existe à très faible distance une force répulsive entre les atomes bien supérieure à la force attractive ; ces deux forces se compensent pour une certaine distance entre les particules (figure 10).

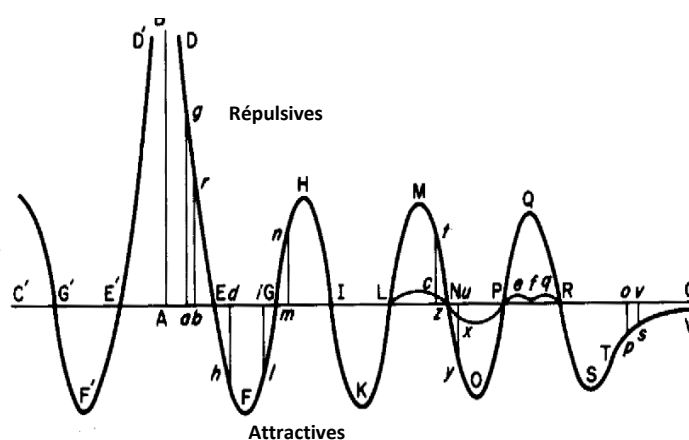


Figure 10 : Représentation de l'évolution des forces d'interaction en fonction de la distance par Boscovich

La représentation de la ligne de force qui unit deux particules par un trait est utilisée pour la première fois par W. Higgins en 1779¹⁶ (figure 11).

¹⁰ Berzelius, J.J. (1819). *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1ère édition française, Méquignon-Marvis, Paris (Gallica).

¹¹ Newton XXXI^e Question de l'*Optique* (1710). *Traité d'optique*. Reproduction en fac-similé de l'édition 1722. A. Blanchard, coll. Les maîtres de la pensée scientifique. Paris. (Gallica)

¹² Baumé, A. (1773)- *Chimie expérimentale et raisonnée*, T.1, chez F.Didot le jeune, Paris. (Gallica).

¹³ Dalton, J. (1808). *A New System of Chemical Philosophy*, R. Bickerstaff, Strand, London, (Google Book)

¹⁴ Boscovich, R. (1763). *Theoria philosophiae naturalis redacta ad unicam legem virium in natura existentium* (Venise). Cité par Goupil M. (1991). *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*. Édition du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris.

¹⁵ Fordyce, G. (1771). *Elements of agriculture and vegetation*. J. Johnson, Londres Cité par Kubbinga, H. (2001). *L'histoire du concept de molécules*. 3 tomes, Springer-Verlag, Paris, p. 373.

¹⁶ Higgins, W. (1779). *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories*. Murray, London. In Wheeler, T.S & Partington, J.R. (1960). *The life and work of William Higgins, chemist (1763-1825)*, Pergamon press, Oxford-London-New York.

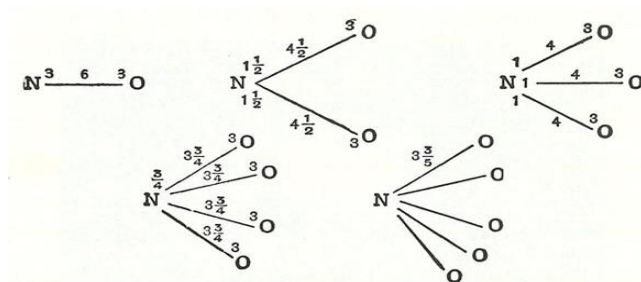


Figure 11 : Représentation des lignes de force entre atomes par Higgins

Elle est reprise par A.S. Couper(1858)¹⁷ et A. Crum Brown (1864)¹⁸ (figure 12), puis par de nombreux chimistes, pour symboliser la mise en commun d'affinités et la relation chimique existant entre deux atomes.

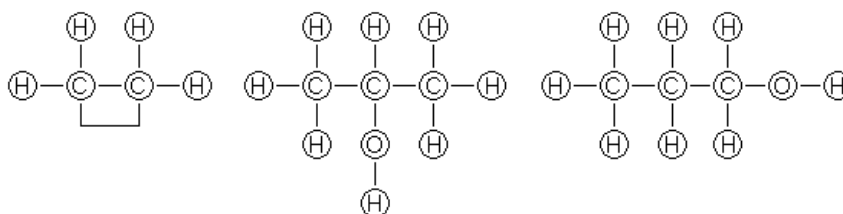


Figure 12 : Représentations de l'enchaînement des atomes par A. Crum Brown

Ce sont A. Butlerov¹⁹ et E. Frankland²⁰ qui introduiront (respectivement en 1864 et 1866) l'expression de liaison chimique pour traduire cette relation.

Avec la mise en évidence par J.J. Thomson (1904)²¹ de la présence d'électron dans l'atome, c'est la prise en compte de cette particule subatomique qui va permettre d'interpréter l'origine de la liaison chimique.

En 1904, Abegg²² et J.J. Thomson proposent un mécanisme pour la formation de la liaison polaire (aujourd'hui : « liaison ionique ») consistant en une interaction entre des atomes porteurs de charges opposées (des ions), générés par le transfert d'électrons des atomes « électropositifs » vers les atomes « électronégatifs ». En 1914, Après avoir proposé la répartition des électrons en couches, Thomson envisage d'autres types de liaison que la liaison électrostatique : l'association de dipôles par polarisation mutuelle des atomes, association

¹⁷ Couper, A. S. (1858). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 46, 1157-1160.

¹⁸ Crum Brown, A. (1864). *Transaction of the Royal Society of Edinburgh*, 23, 707 & *Journal of Chemical Society*, 18, 230-245.

¹⁹ Butlerov, A. (1864). *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 1, 101-128

²⁰ Frankland, E. (1866). *Journal of the Chemical Society*, 19, 37 et p.372-395.

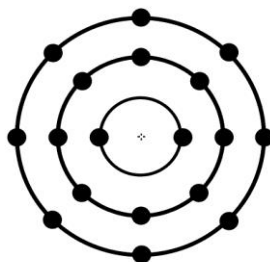
²¹ Thomson, J. J. (1904). *Philosophical Magazine*, série 6, 39, p.237 (Giunta).

²² Abegg, R (1904). *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 39, 330.

pouvant conduire à la dissociation ionique, et la liaison dans les molécules non polaires (aujourd'hui : liaison covalente). A partir de cette époque, les chimistes vont retenir que, dans l'atome, il y a des électrons internes, les plus fermement liés au noyau, et des électrons externes, caractéristiques de l'atome en question. C'est la grande stabilité des gaz rares, due à leur structure électronique externe saturée à huit électrons, qui va guider leur réflexion

En 1916, W.Kossel²³ émet l'hypothèse que sur la couche externe, remplie de manière incomplète sauf dans le cas des gaz rares, se trouvent les « *électrons de valence* » qui déterminent les propriétés de l'atome. De plus, les atomes de gaz rares ont une couche externe complète qui correspond à un état de stabilité maximum pour la période ; donc seule sera stable une combinaison permettant aux atomes impliqués de compléter leur couche périphérique.

Modèles de l'argon Ar



selon Kossel

Sur ces bases, Kossel interprète le mécanisme de l'ionisation par perte ou gain d'électrons de façon à acquérir la configuration similaire à celle du gaz rare « le plus proche » dans la classification. La liaison chimique est alors envisagée en termes d'attractions électrostatiques entre les ions ainsi formés.

Lewis s'était interrogé dès 1902 sur la répartition des électrons dans l'atome. Pour expliquer à des chimistes débutants quelques idées incluses dans la classification périodique il représente la couche électronique externe d'un atome par un cube avec des électrons situés sur les sommets²⁴ (figure 13). Pour un atome ou une molécule stable (excepté l'hydrogène) la couche est saturée à 8 électrons.

²³ Kossel, W. (1916). *Annalen der Physik und Chemie*, 49, 229-362.

²⁴ Lewis (1902), note datée du 28 mars

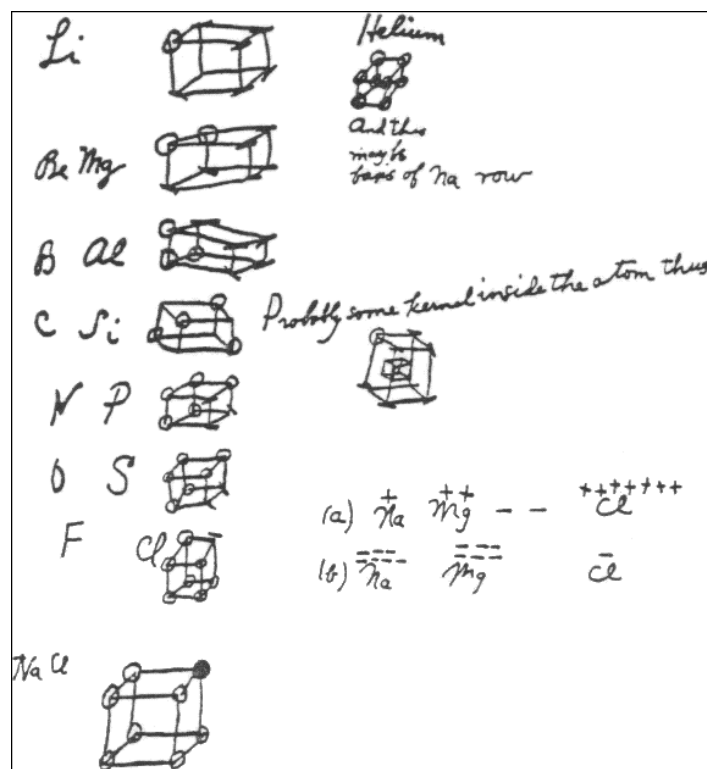


Figure 13 : Premières représentation de l'atome cubique par Lewis (1902)

Pour interpréter la distinction entre liaisons polaire et non polaire, G.N. Lewis publie en 1916²⁵ son modèle. Dans une molécule non polaire les électrons subissent une contrainte qui les empêche de quitter leur *position normale* ; dans une molécule polaire, ils sont mobiles et peuvent « *séparer la molécule en une partie positive et une partie négative* ». Les molécules polaires peuvent s'unir pour former des *agrégats*. Les caractéristiques principales de ce modèle sont :

- La tendance d'un atome est d'atteindre 8 électrons sur la couche externe ;
- Deux couches périphériques peuvent s'interpénétrer, ce qui permet à chaque atome de « *saturer* » sa couche par partage d'électrons ;
- Qu'une liaison chimique résulte de la mise en commun de deux électrons.

Cela se traduit par la schématisation suivante des molécules de chlore (C : chaque atome met en commun un électron sur une arête commune aux cubes) et d'oxygène (A : chaque atome met en commun deux électrons sur une face commune) (figure 14).

²⁵ Lewis, G. N. (1916). *Journal of the American Chemical Society*, 38, 762-786 (Giunta).

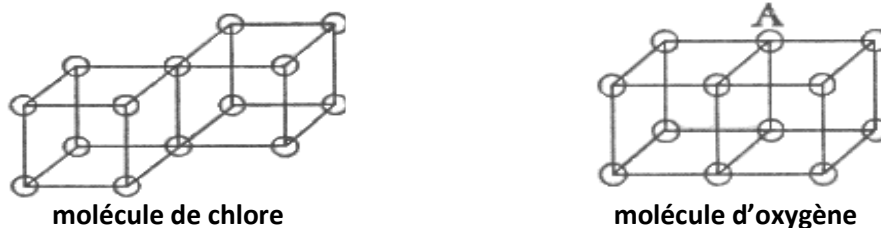


Figure 14 : Représentation par Lewis de la mise en commun de deux électrons pour former les liaisons de corps simples

Par ailleurs, Lewis propose de représenter chaque atome d'un composé en utilisant le symbole de l'élément pour représenter le cœur et de représenter les électrons situés sur l'enveloppe extérieure par des points, ou plutôt par des paires de points.



En 1919, I. Langmuir²⁶ formule la règle *de l'octet*, selon laquelle le nombre maximum d'électrons sur la couche externe est de 8. On doit également à Langmuir la création du terme de *covalence*, l'introduction du concept de *liaison de coordination* entre deux atomes dont l'un présente une lacune de doublet et l'autre un doublet non partagé, du caractère *isoélectronique* de deux molécules et la pratique de l'attribution d'une "charge formelle" $\delta+$ ou $\delta-$ aux atomes dans le cas d'une molécule polaire.

Dans les années 1920, l'idée émise par Lewis d'associer à un trait de liaison la mise en commun par deux atomes d'une paire d'électrons était admise par les chimistes. Cependant, on ne savait pas pourquoi deux particules de charges négatives cohabitaient entre deux particules porteuses de charges positives pour donner un édifice moléculaire stable. C'est la mécanique quantique qui fournira la réponse à cette interrogation. Deux voies de description de la molécule vont apparaître. Une voie « localisée » connue sous le nom de « *méthode des liaisons de valence* » (Heitler et London, 1927²⁷ ; Slater²⁸ et Pauling²⁹, 1931), et une voie « délocalisée », celle correspondant à la « *méthode des orbitales moléculaires* » (R.S. Mulliken³⁰ et F. Hund³¹ 1932). La première méthode amènera Pauling à introduire la notion

²⁶ Langmuir, I. (1919). *Journal of the American Chemical Society*, 6, p.868 et *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. V, p.252 (Giunta).

²⁷ Heitler, W., London, F. (1927). *Zeitschrift für Physik*, 44, 455.

²⁸ Slater, J.C. (1931). *Physical Review*, 37, 481.

²⁹ Pauling L. (1931). *Journal of American Chemical Society*, 53, 1367 et 3225.

³⁰ Mulliken, R.S. (1932). *Physical Review*, 40, 1, 55-62.

³¹ Hund F. (1932). *Zeitschrift für Physik*, 73, 565.

d'hybridation des orbitales en 1931. Le calcul de la probabilité de présence dans l'espace des électrons prenant en compte l'interprétation probabiliste de M. Born (1926)³² (à partir de $|\Psi^2|$) conduira à la représentation des liaisons par des contours de densité de charge (figures 15) ou par le modèle du « nuage électronique ».

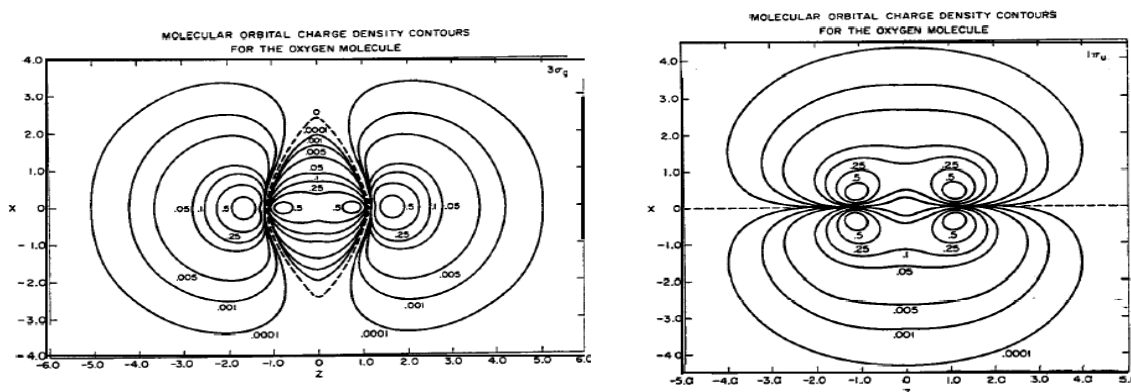


Figure 15 : Représentation des contours de densité de charges pour la molécule de dioxygène : Mulliken, conférence Nobel (1966)

3. Le savoir à enseigner relatif à la liaison covalente

3.1. La structure covalente et le modèle de Lewis

Structure électronique des atomes

La construction de la structure de Lewis d'une molécule se base sur la détermination de la valence des atomes la constituant, ce qui définit le nombre total d'électrons externes de la molécule. La détermination de la structure électronique d'un atome connaissant son numéro atomique est donc la première étape de cette construction. Le plus souvent, en chimie organique, les atomes constitutifs d'une molécule ont un numéro atomique Z inférieur à 18. Pour les atomes de la première période de la classification périodique (nombre quantique principal $n = 1$), le nombre maximum d'électrons sur la couche de valence est égal à 2 (structure électronique de He : $1s^2$). On dit qu'ils ont une structure stable, celle du gaz rare He, en duet. Pour les atomes des deuxièmes ($n = 2$) et troisième période ($n = 3$) le nombre maximum d'électrons sur la couche de valence est de 8 (structure électronique des couches externes : $ns^2 np^6$), les structures stables, celles correspondant à Ne et Ar seront dites en octet. Une couche électronique entièrement remplie présentant une stabilité particulière, lorsque les

³² Born, M. (1926). *Zeitschrift für Physik*, 30, 803 (cité par Vidal, B. – 1989 – *La liaison chimique: le concept et son histoire*, Paris: Vrin) ; voir aussi M. Born, *Probleme der Atomdynamik*, J. Springer, Berlin, 1926 (cité par Kubbinga).

atomes subissent des transformations (transformation en ion ou formation de liaisons avec d'autres atomes) cela se traduit par une saturation de leur couche externe de façon à conduire à la structure électronique stable du gaz rare le plus proche : soit deux électrons (règle du duet), soit huit électrons (règle de l'octet). Il existe cependant des exceptions. Quelques atomes sont connus pour ne pas respecter la règle de l'octet. On parle d'hypervalence (soufre, phosphore, xénon) lorsqu'il y a plus de 8 électrons autour de l'atome, et de hypovalence lorsqu'il y a moins de 8 électrons (cas du bore notamment). Lorsqu'un atome ne présente après transformation que 6 électrons autour de lui (cas du bore et des carbocations), on parle d'une lacune électronique (représentée par un petit rectangle vide).

Liaison covalente

Dans les molécules organiques les atomes sont liés par des liaisons chimiques appelées, liaisons covalentes. Deux atomes liés par une liaison covalente simple mettent en commun un électron chacun (2 ou 3 électrons si la liaison est double ou triple). Ces deux électrons mis en commun sont localisés entre les deux atomes ; on les représente par un trait reliant les symboles des deux atomes. Quand une paire d'électrons constitue une liaison covalente, c'est un doublet liant. Inversement, si cette paire d'électrons n'est pas partagée entre les deux atomes, c'est un doublet non liant. Le premier est représenté par un trait reliant les deux atomes, alors que le second est représenté par un trait à côté du symbole de l'atome.

La liaison covalente peut être engendrée par deux électrons mis en commun par chacun des deux atomes ou par l'un des deux qui donne le doublet « le donneur » et l'autre qui le reçoit dans sa lacune électronique « l'accepteur ». La liaison est alors dite de coordination (ou dative). Le processus inverse de la formation d'une telle liaison est appelé « rupture hétérolytique » de la liaison covalente.

Représentation des molécules

La représentation d'une structure moléculaire à l'aide du modèle de Lewis consiste à représenter tous les atomes avec leurs électrons liants et non liants dans la molécule considérée. Elle nécessite d'associer les atomes concernés par des liaisons de covalence (normale et / ou dative). Ces liaisons peuvent être simples, doubles ou triples de manière à entourer chaque atome d'un octet d'électrons (l'hydrogène d'un duet), moyennant le respect des règles de construction établies à savoir :

a) Préviation du nombre de paires d'électrons à répartir : déterminer le nombre d'électrons périphériques apportés par chaque atome de la molécule (les électrons d'un doublet qui lie

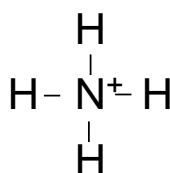
deux atomes sont comptabilisés parmi les électrons du premier et du deuxième atome ; on ajoute la charge pour un anion ou on enlève la charge pour un cation); déterminer le nombre total n d'électrons périphériques de la molécule ; en déduire le nombre de doublets (liants et non liants) à répartir dans la molécule. Pour cela il suffit de diviser n par 2.

b) répartition de ces paires d'électrons entre doublets de liaisons et doublets libres : déterminer le nombre de liaisons qu'établit chaque atome de la molécule (cette opération donne le nombre de doublets liants) ; en déduire le nombre de doublets non liants et les répartir autour des atomes en respectant la règle de l'octet.

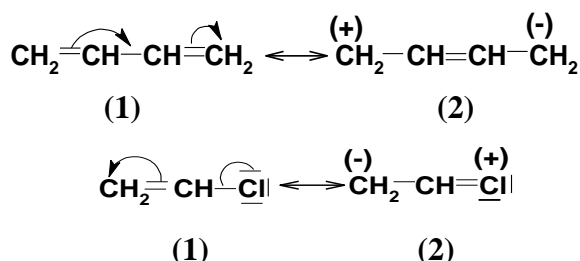
Par exemple pour l'ion NH_4^+ :

- Dénombrement des électrons de valence de tous les atomes de l'ion : N ($2s^2 2p^3$), donc 5 électrons de valence ; H ($1s^1$) et comme il y a 4 atomes de d'hydrogène, cela fait 9 électrons. Comme l'ion est chargé positivement, on enlève 1 électron : soit 4 paires.

- Répartition des doublets : 4 liaisons N – H, donc 4 doublets liants. Il ne reste aucun doublet non liant à répartir sur les divers atomes de l'ion.



On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres, ses doublets liants, ses lacunes et ses éventuels électrons célibataires (dans le cas des radicaux). Une structure de Lewis est d'autant plus probable qu'elle respecte l'octet et ne présente pas de séparation de charge. Si l'on s'intéresse par exemple au poids statistique des formes limites dans le cas des systèmes conjugués, des deux formes limites, celle qui ne présente pas de séparation de charges (1) est la plus stable (donc la plus probable). Ex :



Exceptions à la règle de l'octet

Il existe des exceptions à la règle de l'octet. Le nombre d'électrons peut être inférieur à 8. C'est par exemple le cas pour les dérivés du bore. Dans la molécule de triméthylborane, l'atome de bore n'est entouré que de trois paires d'électrons liés. Les deux électrons manquant

sont signalés par une case vide (\square) symbolisant le défaut d'une paire d'électrons sur l'atome de bore. C'est le cas pour tous les composés trivalents du bore (figure 16).

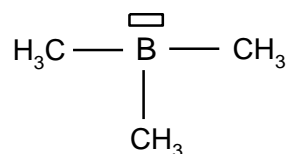


Figure 16 : Représentation de Lewis du triméthylborane

Le nombre d'électrons peut être supérieur à 8 pour un atome situé au-delà de la deuxième période. Cette possibilité est liée à l'existence de niveaux d'énergie 3d vacants pour les atomes de la troisième période alors que l'octet constitue une limite supérieure pour les atomes de la deuxième période. Par exemple on connaît les phosphines de formule générale R_3P dans lesquelles le phosphore est entouré de 8 électrons ; mais également des dérivés pentasubstitués comme $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{P}$ dans lesquels l'atome de phosphore est entouré de 10 électrons. C'est également le cas pour tous les dérivés pentavalents du phosphore. Dans le cas du soufre, ce sont des composés hexavalents où l'atome de soufre est entouré de 12 électrons qui peuvent être rencontrés. L'exemple le plus connu est celui de H_2SO_4 (figure 17).

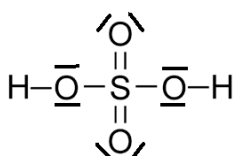
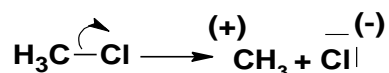


Figure 17 : représentation de Lewis de H_2SO_4 .

Les charges formelles

L'apparition ou la disparition de charges électriques au cours des réactions hétérolytiques, est liée à une modification du rôle de certains doublets. Le passage d'un doublet liant sur un seul des deux atomes liés entraîne la création d'un déficit électronique caractérisé par une charge (+1) sur celui que le doublet quitte, et d'un excédent électronique caractérisé par une charge (-1) sur celui qui le reçoit.



Inversement la mise en commun d'un doublet libre (formation d'une liaison dative) entraîne la création d'un déficit électronique (+1) sur le donneur et d'un excédent électronique (-1) sur l'accepteur.



3.2. La structure covalente et le modèle quantique

3.2.1. Les éléments du modèle quantique

Le modèle quantique complète le modèle de Lewis. Les éléments de ce dernier (cités en annexe en fin de chapitre) restent valables dans le modèle quantique pour la description des structures électroniques et l'explication de la formation des liaisons covalentes. Ils sont cependant, enrichis et complétés par de nouvelles notions, orbitales atomiques et moléculaires, hybridation, liaisons σ et π par recouvrement axial et latéral, délocalisation des électrons, de manière à satisfaire et à répondre aux insuffisances constatées dans le modèle précédent.

Les orbitales atomiques

Définition d'une Orbitale Atomique

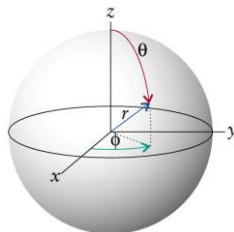
C'est une fonction mathématique (dite fonction d'onde) traduisant l'état énergétique d'un électron dans un atome. Elle peut-être obtenue par résolution de l'équation (dite de Schrödinger) $H\Psi = E\Psi$. En dehors du cas des atomes hydrogénoïdes, la résolution de cette équation nécessite d'effectuer des approximations (de Slater par exemple).

Les orbitales atomiques sont désignées par un nombre correspondant au nombre quantique principal n et une lettre (s, p, d, f), représentant l'état énergétique associé au nombre quantique secondaire ou azimutal l ($0 \leq l \leq n-1$). Les nombres quantiques principal et secondaire définissent ce que l'on appelle souvent une sous couche électronique que l'on note en accolant la valeur numérique de n et la lettre associée à l (1s ; 2s, 2p, etc.). A chaque nombre quantique secondaire l est associé un nombre quantique tertiaire ou magnétique m ($-l \leq m \leq +l$), qui se concrétise par l'orientation des orbitales dans un espace orthonormé (par exemple x, y, z pour une OA de type p), et un nombre quantique de spin s pouvant prendre deux valeurs possibles ($s = -1/2$ ou $+1/2$), ce qui concrètement signifie que deux électrons, au plus, peuvent occuper une orbitale atomique de nombres quantiques n , l , et m donnés.

Chaque orbitale atomique est caractérisée par ses quatre nombres quantiques ($\Psi_{n,l,m,\pm 1/2}$) et les électrons occupent ces orbitales en suivant certaines règles (Klechkowski, Hund, Pauli). Il en découle une représentation de la structure électronique des atomes sous la forme, par exemple pour un élément de la deuxième période, $1s^2, 2s^{1 \text{ ou } 2}, 2p_x^{0,1 \text{ ou } 2}, 2p_y^{0,1 \text{ ou } 2}, 2p_z^{0,1 \text{ ou } 2}$.

Représentation des orbitales atomiques

Les fonctions $\Psi_{n,l,m}$, solutions de l'équation de Schrödinger, peuvent être écrites, dans un système à coordonnées sphériques (r, θ, φ) sous la forme : $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. Soit sous la forme du produit d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire.



Seuls les électrons des orbitales s et p (orbitales de la couche externe) interviennent couramment dans les liaisons en chimie organique, nous nous limiterons à leur description.

- Les orbitales s ($\Psi_{n,0,0}$) ont une symétrie sphérique (figure 18).

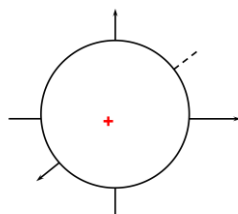


Figure 18 : Représentation de la symétrie sphérique d'une OA 1s

- Les fonctions d'onde angulaires des orbitales p ($\Psi_{2,1,m}$) prennent la forme d'une double sphère le long des trois axes x, y et z ($m = -1, 0, +1$) (figure 19) :

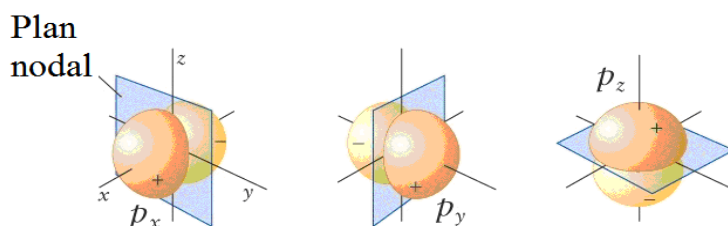


Figure 19 : Les trois fonctions d'onde angulaires avec $l=1$.

Les signes figurant sur les lobes indiquent les signes de la fonction d'onde de part et d'autre du plan nodal

Densité de probabilité de présence de l'électron

La fonction φ , est une fonction des coordonnées d'espace définies par rapport au noyau pris pour origine ; elle n'a pas de signification physique directe, mais son module au carré en a une ; $\varphi^2 = dP/ dV$ représente la densité de probabilité de présence de l'électron dans le

volume dV . Pour les orbitales s, l'ensemble des points où ψ^2 a une même valeur constitue une sphère centrée sur le noyau ; les orbitales p étant directionnelles, la densité électronique est maximale dans une direction privilégiée et représentée par des volumes constitués de deux lobes symétriques par rapport au noyau et dirigés le long de l'axe correspondant (figure 20).

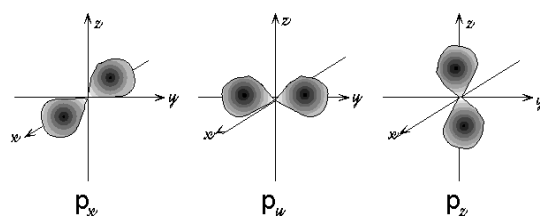
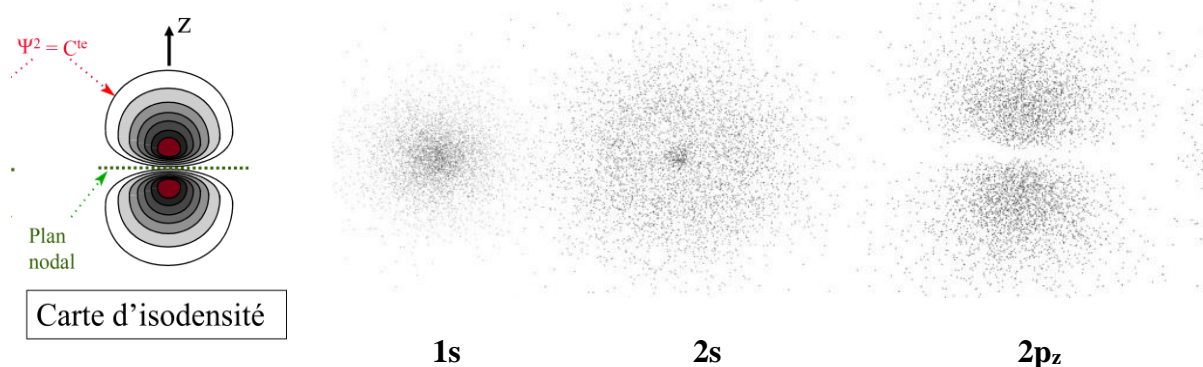


Figure 20 : Les représentations des OA p obtenues à partir de ψ^2 ³³

On représente souvent la densité de probabilité de présence radiale ($r^2 R_{n,l}^2(r)$) c'est-à-dire la probabilité pour qu'un électron se trouve à une distance r du noyau, soit sous la forme de courbes d'iso densités, soit sous la forme de « nuages électroniques » (figure 21) :



Figures 21 : Représentations des orbitales sous forme de cartes d'isodensité ou de nuages électroniques

3.2.2. L'hybridation des orbitales atomiques

Les OA sont les solutions d'une équation différentielle (équation de Schrödinger) décrivant l'état d'un électron. Elles forment un espace vectoriel de fonctions car elles possèdent les propriétés caractéristiques des vecteurs d'un espace vectoriel : additivité, multiplication par un scalaire. Il est donc possible de construire à partir des orbitales atomiques d'un atome de nouvelles orbitales à partir de leurs combinaisons linéaires : la combinaison est aussi solution de l'équation différentielle. L'hybridation est donc une opération mathématique qui consiste à combiner les OA d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former

³³Dessins extraits de : http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/chim/jumber/atomistique/atomistique_fichiers/atomisti.html

de nouvelles orbitales équivalentes qui permettent mieux de décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides sont très utiles pour expliquer la géométrie des molécules, on ajuste les coefficients de la combinaison de façon à retrouver les angles de liaisons compatibles avec l'expérience (figure 22).

L'hybridation sp^3

Dans le but d'expliquer le fait que la molécule de méthane (CH_4) a quatre liaisons CH équivalentes, dirigées selon un schéma tétraédrique, on admet que l'OA 2s et les 3 OA 2p du carbone ne restent pas distinctes, mais se réorganisent (se combinent linéairement) pour former 4 orbitales équivalentes et de même énergie appelées orbitales hybrides sp^3 :

L'hybridation sp^2 correspond à la réorganisation (combinaison linéaire) d'une OA s et de deux OA p pour former trois OA identiques, hybridées sp^2 , dont les axes de symétrie sont coplanaires, formant entre eux des angles de 120° . La troisième OA p_z reste inchangée, son axe de symétrie est perpendiculaire au plan des 3 OA sp^2 .

L'hybridation sp consiste en la combinaison linéaire d'une OA s et d'une OA p_x pour former deux OA identiques, hybridées sp , dont les axes de symétrie sont linéaires et forment entre eux, un angle de 180° . Les OA p_y et p_z restent inchangées.

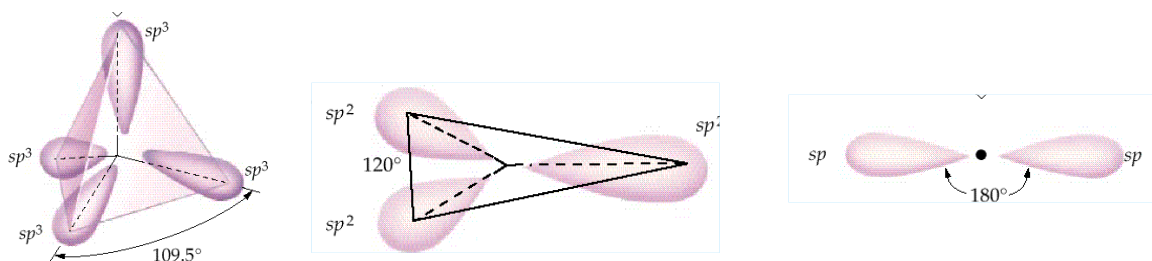


Figure 22 : Représentations des OA hybrides³⁴

3.2.3. Les orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires est apparue nécessaire car, ni la théorie de LEWIS, ni la théorie de l'hybridation (ou de la liaison de valence) ne permettaient de décrire convenablement le comportement de molécules, parfois simples, telles que le dioxygène O_2 .

Les molécules obéissant aux lois de la physique quantique, le calcul de la fonction d'onde d'une molécule devrait consister, en toute rigueur, à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système à N noyaux et n électrons. Une *orbitale moléculaire* (OM) est donc elle aussi une fonction d'onde monoélectronique traduisant l'état d'un électron

³⁴ Images extraites de : biomimetic.crihan.fr/orga1/ORG1A.ppt

dans une molécule. Sa connaissance permet de calculer l'énergie ainsi que la probabilité de présence en chaque point de l'espace de l'électron qui l'occupe. Bien entendu les OM n'ont plus aucune raison d'être centrées sur un atome unique comme les OA, mais sont en général délocalisées spatialement sur l'ensemble de la molécule.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est bien entendu impraticable, de sorte que l'on est amené à faire un certain nombre d'approximations fondamentales. L'approximation des particules indépendantes est à la base du modèle des orbitales moléculaires. Il se trouve qu'on peut toujours exprimer avec une excellente précision les fonctions d'onde comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA). Pour pouvoir effectuer cette combinaison, deux conditions sur les orbitales atomiques de départ doivent être réunies : avoir des énergies proches, avoir les mêmes symétries.

Elles sont classées en orbitales liantes, orbitales antiliantes, et orbitales non-liantes. Si cette orbitale est du type dans lequel les électrons de l'orbitale ont une plus grande probabilité de présence *entre* les noyaux qu'ailleurs, l'orbitale sera liante, et tendra à maintenir les noyaux ensemble. Si les électrons se situent plutôt dans une orbitale pour laquelle ils passent plus de temps ailleurs qu'entre les noyaux, l'orbitale sera antiliante et affaiblira la liaison. Les électrons des orbitales non-liantes se situent plutôt dans des orbitales profondes (quasiment des orbitales atomiques) associées pratiquement dans leurs intégralités avec un noyau ou l'autre, et ainsi passent autant de temps entre les noyaux qu'ailleurs. Ces électrons n'affaiblissent ni ne renforcent les liaisons chimiques. Les produits chimiques forment une liaison si leurs orbitales deviennent plus basse en énergie lorsqu'elles interagissent ensemble (se recouvrent). Les différentes liaisons chimiques se distinguent par la forme de leur nuage électronique et leurs niveaux d'énergies. La théorie des OM procure un aperçu global et délocalisé sur la liaison chimique.

Formation des liaisons covalentes

La formation d'une liaison covalente est la conséquence du recouvrement d'orbitales atomiques de 2 atomes (figure 23).

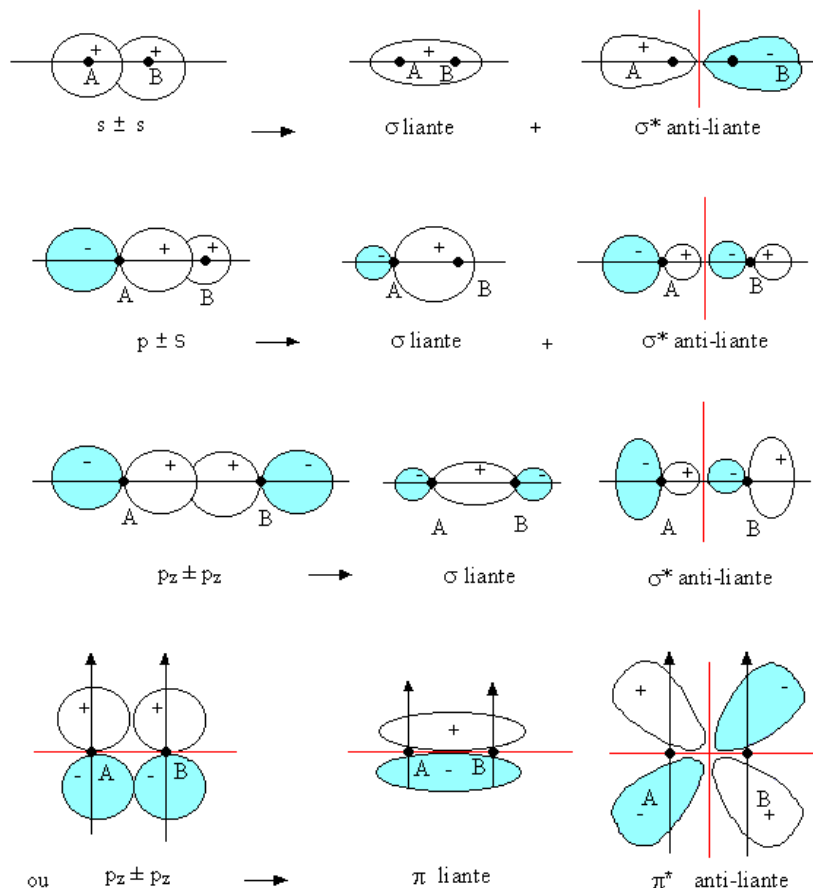


Figure 23 : Représentations des recouvrements orbitaux³⁵

- Le recouvrement axial d'orbitales atomiques (pures ou hybridées), dans lesquelles se trouvent originellement les deux électrons non appariés, conduit à la formation d'orbitales moléculaires de symétries axiales appelées orbitales moléculaires σ (sigma). La fonction φ_+ correspond une forte densité électronique entre les noyaux qui conduit à une attraction noyaux électrons, stabilisante. La fonction φ_+ est pour cela appelée l'orbitale moléculaire liante. La liaison chimique correspondante est appelée une liaison σ , elle admet l'axe internucléaire comme axe de symétrie. Pour la fonction φ_- qui lui est associée, la densité électronique entre les noyaux sera faible ou nulle. La fonction φ_- est appelée l'orbitale moléculaire antiliante.

- Le recouvrement latéral d'orbitales p non hybridées, dont les axes sont parallèles, conduit à la formation d'orbitales moléculaires π . Ce recouvrement latéral est moins favorable que le recouvrement axial. Pour un recouvrement non nul, l'orbitale moléculaire liante obtenue par recouvrement latéral est appelée une orbitale π . L'orbitale antiliante correspondante est appelée orbitale π^* . Sauf conditions particulières (liaisons courtes) le recouvrement axial σ est

³⁵ Figure extraite de http://www.math.jussieu.fr/~jarraud/campusciences/documents/FSM_c01_structmat/rpm/c01_c_43orb_mol/

supérieur au recouvrement latéral π . Il en résulte que l'énergie d'une liaison σ est supérieure à l'énergie d'une liaison π entre atomes identiques. Une liaison π est caractérisée par un plan nodal qui passe par la liaison entre les deux noyaux. La densité électronique est nulle dans ce plan. La densité de probabilité de présence des électrons entre les noyaux dans une liaison π est représentée par deux domaines, séparés par un plan nodal où la densité de probabilité de présence est nulle (figure 24).

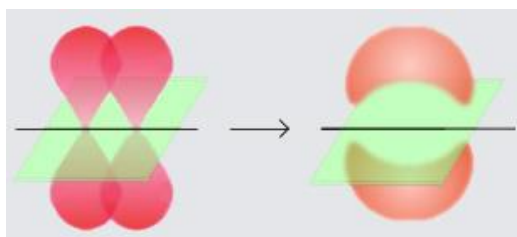


Figure 24 : Formation d'une liaison π par recouvrement de deux OA p³⁶

Les liaisons σ et π contribuent à la formation des liaisons simples et multiples.

Diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie

Une fois les OM calculées, les électrons y sont répartis en respectant les principes de construction (niveaux d'énergie croissants), d'exclusion (de Pauli) et la règle de Hund (ou de multiplicité maximale). Cette répartition est traduite sous la forme d'un diagramme de corrélation énergétique, dont un exemple a été donné figure 8 pour la molécule de dioxygène dans son état fondamental.

Liaisons délocalisées :

S'il existe dans une même molécule des atomes voisins possédant des orbitales p pures dont les axes sont parallèles entre eux, il est possible qu'un léger rapprochement de ces 2 atomes provoque un recouvrement latéral d'orbitales et leur fusion dans un ensemble plus ou moins étendu. Les électrons peuvent alors se délocaliser dans le nouvel espace. On dit qu'il y a délocalisation des électrons et que le système d'électrons π est conjugué. Ce cas de figure se produit notamment lorsqu'il y a alternance de simples et doubles liaisons.

On explique la planéité du benzène par le fait que dans cette conformation, les orbitales 2p pures (c'est-à-dire non hybridées) des atomes de carbone optimisent leur recouvrement latéral. Il n'y a donc pas réellement de double liaison entre deux carbones donnés, mais ce qui

³⁶ Figure extraite de : http://fr.wikipedia.org/wiki/Liaison_%CF%80

est appelé un *système pi résonnant* (ou délocalisé) que l'on peut décrire comme un vaste nuage électronique réparti équitablement entre tous les atomes de carbone (figure 25).

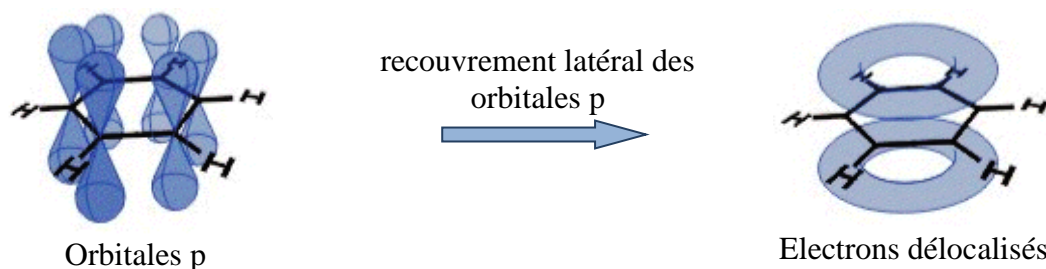


Figure 25 : Représentation de la délocalisation des électrons de liaison du benzène

La délocalisation est un facteur de stabilisation des molécules, des ions, des intermédiaires réactionnels, d'autant plus important que la délocalisation est plus étendue. Tout système présentant une possibilité de délocalisation se forme préférentiellement par rapport à celui qui n'en présente pas. La délocalisation modifie la longueur et l'énergie des liaisons en leur donnant un caractère intermédiaire. Ainsi, dans le benzène, toutes les liaisons Carbone – Carbone sont identiques, plus courte qu'une simple liaison (liaison σ) pure mais plus longue qu'une double liaison ($\sigma + \pi$) et la molécule est stabilisée par délocalisation des électrons.

4. Conclusion

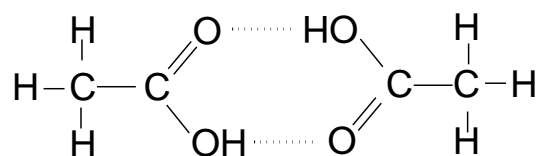
Le monde infra-microscopique concernant les atomes, les molécules et les ions, est un monde inobservable accessible seulement par l'imagination. Si le pragmatisme nous conduit à accepter la réalité de ce monde que l'on tente de modéliser, il faut être conscient que cette réalité est déjà un modèle. La résolution de problèmes en chimie organique nécessite d'articuler différents modèles, même si apparemment ils sont incompatibles (Bhattacharyya, 2006, 2008). Par exemple, les chimistes parlent de la création d'une liaison σ – une construction du modèle des O.M. (électrons de liaisons délocalisés) - à partir de l'interaction entre des orbitales hybrides – une conséquence du modèle de la liaison de valence (électrons de liaisons localisés). Le praticien va ensuite prendre en compte les différents effets chimiques possibles, par exemple stériques (liés ou non à la solvataion) et électroniques (ou effets inductifs et mésomères), pour expliquer le déroulement du processus chimique. C'est pourquoi Jensen (1998) propose deux sous-niveaux du monde infra-microscopique des atomes, molécules et ions. Le niveau moléculaire qui concerne les éléments structurels des molécules comme la connectivité, les angles et les longueurs de liaison ; le niveau « électronique », de préférence appelé niveau « intramoléculaire », qui se réfère à la distribution des électrons dans un atome, une molécule ou un ion.

Au cours de leurs enseignements concernant la liaison covalente, les étudiants vont se trouver confrontés à différents modèles pour interpréter un même objet de savoir et à différentes représentations d'un même modèle-objet, comme une molécule, en fonction des faits particuliers que l'on désire expliquer ou prévoir au niveau moléculaire ou intramoléculaire. C'est la coordination de ces représentations multiples et la distinction entre le représentant et sa signification, qui permet de donner du sens au(x) modèle(s) et de favoriser l'intégration conceptuelle des connaissances. Mais pour l'étudiant, ces différentes représentations peuvent être vues comme des structures différentes et leur élaboration du sens opérer plutôt sur les représentations que sur la réalité infra-microscopique qu'elles représentent. La perception de la réalité des objets/concepts du monde imaginé de la chimie au niveau infra-microscopique représente ainsi un défi sérieux pour les étudiants (Bucat & Mocireno, 2009). Sans une compréhension correcte des modèles et de la signification des représentations qui leur sont associées, les étudiants auront des difficultés à percevoir l'implication des aspects structuraux d'une molécule dans sa réactivité.

CHAPITRE II

PRESENTATION DE LA RECHERCHE

Pour introduire ce chapitre nous allons utiliser l'exemple de la représentation de la forme dimère de l'acide éthanoïque utilisé par Taber (2009), représentation qu'il accompagne de l'interrogation : schéma complexe ou représentation simple ?



Le nombre d'informations contenues dans cette représentation est important. Un chimiste expérimenté est capable de reconnaître deux représentations de la molécule d'acide éthanoïque reliées entre elles par des « liaisons hydrogène » puis de stocker, reproduire et manipuler aisément une telle structure dans sa mémoire de travail. Ce qui lui permet d'expliquer l'existence des liaisons hydrogènes : la présence d'une charge partielle négative sur l'atome d'oxygène due à la présence de deux doublets non liants et d'une charge partielle positive sur l'atome d'hydrogène suite à la différence d'électronégativité entre H et O. Un « apprenti » chimiste va commencer à voir des symboles atomiques reliés par des lignes simples, doubles ou en pointillés. Autant d'informations auxquelles il devra associer une signification en termes de liaisons (simples ou doubles, σ et π , hydrogènes), d'électrons (localisés ou non), d'hybridation des atomes, de différences d'électronégativité, de possible rotation des substituants autour des liaisons (permise ou empêchée), de structure géométrique, etc. Autant de concepts abstraits que l'étudiant devra mettre en relation pour donner du sens à une telle représentation. Il n'est donc pas étonnant que les étudiants rencontrent des difficultés de compréhension du symbolisme utilisé pour représenter les molécules, compréhension leur permettant d'assimiler le savoir enseigné et de manipuler ces informations pour résoudre la tâche qui leur est proposée.

Dans ce chapitre, nous analyserons dans un premier temps le processus par lequel un individu s'approprié des savoirs et se construit une structure de connaissances lui permettant de donner du sens aux informations reçues. Seront ensuite répertoriées les difficultés identifiées par différents auteurs susceptibles d'être rencontrées par des étudiants dans l'appropriation des savoirs relatifs à la liaison covalente. Enfin, après avoir précisé

l'enseignement reçu par les étudiants qui seront interrogés dans notre étude, les questions et hypothèses de notre recherche seront précisées ainsi que la méthodologie de recueil des données.

1. Le cadre théorique d'analyse

D'après Giordan et de Vecchi (1987), « *Savoir, c'est d'abord être capable d'utiliser ce qu'on a appris, de le mobiliser pour résoudre un problème ou clarifier une situation* ». Mais certains savoirs peuvent être mobilisés face à une situation donnée sans nécessiter une intégration de la théorie dont-ils découlent. Cette simple connaissance des règles d'actions (codes et langages, représentations, schèmes, savoir faire,...), a reçu la dénomination de « *savoirs procéduraux* » (Winograd, 1975, cité par Develay 1992 ; Joshua & Dupin, 1993), de savoirs-objets (Charlot, 1997), de savoirs conceptuels (de Vecchi, 1992). Ces connaissances qui permettent de disposer d'un pouvoir d'action dans des activités fonctionnelles diverses et variées ont été également dénommés « *savoirs fonctionnels* ». Lors de la résolution de problèmes de mise en concordance des faits et de la théorie, les connaissances mises en jeu peuvent être non seulement opératoires mais également explicitées et justifiées par l'apprenant. Dans ce cas, Orange (1997), reprenant la distinction entre « savoirs scolaires », ayant une utilité d'ordre pratique, et « savoirs théoriques », fonctionnant comme des outils intellectuels disponibles, que met en avant Astolfi (1992), parle de « *savoirs opérants* ». Ce sont des savoirs verbalisables, décontextualisés par rapport aux situations qui leur ont donné naissance, « *la forme la plus explicite et la plus assumée du savoir* » dit Brousseau (1998, p. 99-100). Ils sont également dénommés « *savoirs déclaratifs* ».

Les savoirs chimiques auxquels nous allons nous intéresser (atome, molécule, liaison covalente, hybridation, orbitales moléculaires, etc.) peuvent être qualifiés de « concepts formels ». Selon Cassirer (1977) de tels concepts sont des présupposés que la pensée se donne (« *Le concept n'est pas dérivé mais présumé* » écrit Cassirer). Les concepts formels sont définis par un ensemble de propositions et de relations postulées comme invariantes pour répondre à une question ou pour résoudre un problème qui ne peut-être résolu à l'aide des concepts disponibles. Leur construction nécessite de s'investir dans une démarche de compréhension (réfléchie) des propositions et des relations impliquées dans sa définition.

1.1. Qu'est-ce qu'un concept ?

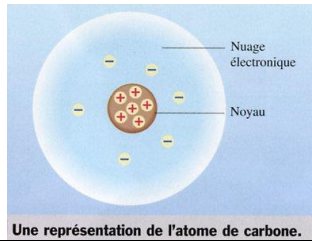
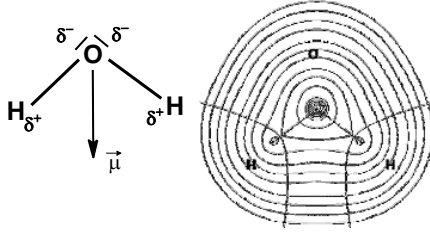
Un concept est, selon Rumelhard (1986, p. 13-14), « *un outil capable d'appréhender efficacement la réalité, un instrument de théorie pour l'interprétation de phénomènes, un*

opérateur qui offre une possibilité de développement et de progrès du savoir ». Par exemple dire qu'un atome est une chose très petite, une particule constituant la matière c'est formuler une idée large, non stabilisée par une définition précise, une idée (ou notion) qui ne permet pas l'interprétation d'un phénomène. Par contre dire que l'atome est constitué d'un noyau composé de protons (n charges +) et de neutrons autour desquels se trouvent des électrons (n charges -), c'est une définition suffisante du concept d'atome pouvant être utilisé pour interpréter la conduction dans les métaux.

Qu'est-ce qui caractérise un concept scientifique ? Un concept a à faire avec une structure abstraite de propriétés invariantes, caractéristiques d'une certaine catégorie de sujets, événements ou phénomènes. A cette structure sont associés un nom et une définition opératoire chargée d'un sens le plus univoque possible. En suivant les travaux de Schaefer (1979) et Vergnaud (1990) nous dirons qu'un concept est une association de trois éléments : une structure invariante (notée Inv) représentative d'une certaine classe de choses, d'évènements ou de phénomènes (le signifié ou noyau logique), un ensemble de représentations langagières et non langagières qui permettent de représenter symboliquement le concept (le signifiant que nous noterons Sym) et un ensemble de situations (notée Sit) pour lesquelles le concept est pertinent (le référent ou champ associatif) et qui délimitent ses limites de validité. Dans cette structure, que Vergnaud dénomme « champ conceptuel », le concept est un nœud dans un réseau de relations cohérent et organisé ; il fonctionne en relation avec d'autres concepts techniques et/ou théoriques. Nous illustrerons ces propos dans le cas de l'atome ou de la molécule (tableau 1)

A la notion d'invariant sont associées les caractéristiques des concepts. Celles-ci sont essentielles pour donner du sens à un concept et le rendre fonctionnel dans les situations où il pourra être utilisé. La condition de base pour définir un concept est donc de considérer un ensemble d'invariants associés à un certain nombre de situations, cet ensemble d'invariants étant ce qu'il y a de commun aux différentes acceptions du concept dans ces situations.

Tableau 1 : illustration d'un champ conceptuel selon Vergnaud

	Atome	Molécule
Inv ou signifié (définition)	La plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec une autre. Il est constitué d'un noyau composé de protons (Z charges +) et de neutrons autour desquels se trouvent des électrons (Z charges -). La taille de son diamètre est de l'ordre 0,1 nm.	- Modèle traditionnel : Une molécule est constituée d'atomes liés entre eux par une liaison covalente pouvant être simple, double ou triple (1, 2 ou 3 doublets liants). - Modèle quantique : Une molécule est constituée d'un ensemble de noyaux et d'électrons en interactions.
Sym ou Signifiants (modes de représentation)	- Nomenclature et symbole des différents atomes, symbole des nucléides A_ZX , -Schéma  Une représentation de l'atome de carbone.	- Nomenclature et symbole de différentes molécules - schémas 
Sit ou référent (champ de fonctionnement et de validité du concept)	Les atomes forment les molécules en partageant des électrons. Les atomes restent, grosso modo, indivisibles au cours d'une réaction chimique (en acceptant les légères exceptions que constituent les échanges des électrons périphériques). Les ions proviennent des atomes (ou groupes d'atomes) qui ont cédé ou gagné un ou plusieurs électron(s)	- La géométrie de la molécule est conditionnée par la répulsion des paires d'électrons (liantes ou non liantes) - . La stabilité maximale du système est obtenue pour une géométrie conduisant à un état d'énergie minimum.

Un futur enseignant en fin de formation se doit d'avoir une compréhension suffisante des concepts qui peuvent être l'enjeu de son enseignement. Il n'est bien sûr pas possible, par exemple, de connaître « tout » du concept d'atome. En revanche, l'enseignant doit s'assurer qu'il est suffisamment à l'aise avec ce qui concerne Inv, Sym et Sit. Il ne doit pas se contenter de donner des invariants, des situations de référence, et un voir plusieurs symboles relatifs au concept. Il doit savoir définir un concept, ce qui nécessite un stade de compréhension supplémentaire qui est primordial pour la construction du sens du concept, et être capable de le situer au nœud d'un réseau de relations cohérent et organisé.

1.2. Les étudiants et l'appropriation des savoirs

S'approprier un savoir est un processus qui relève à la fois d'une réorganisation des informations préexistantes et d'une régulation, en interaction avec des données nouvelles. En fait, apprendre est le résultat d'un processus de transformations de questions, d'idées initiales,

de façons de raisonner habituelles où l'individu ne retient que ce qui le touche ou l'accroche (Giordan 1999).

On peut modéliser le processus d'acquisition des connaissances en utilisant un modèle de "traitement de l'information" tel que celui proposé par Johnstone (1991) (Figure 25 26). D'après ce modèle, la perception que nous avons d'une information nouvelle est contrôlée par ce que nous savons déjà et croyons. Cette perception est élaborée par notre mémoire à long terme qui nous permet d'identifier le familier et le non familier. L'information passe dans la mémoire de travail consciente où elle est traitée et préparée pour le stockage dans la mémoire à long terme (LTM)

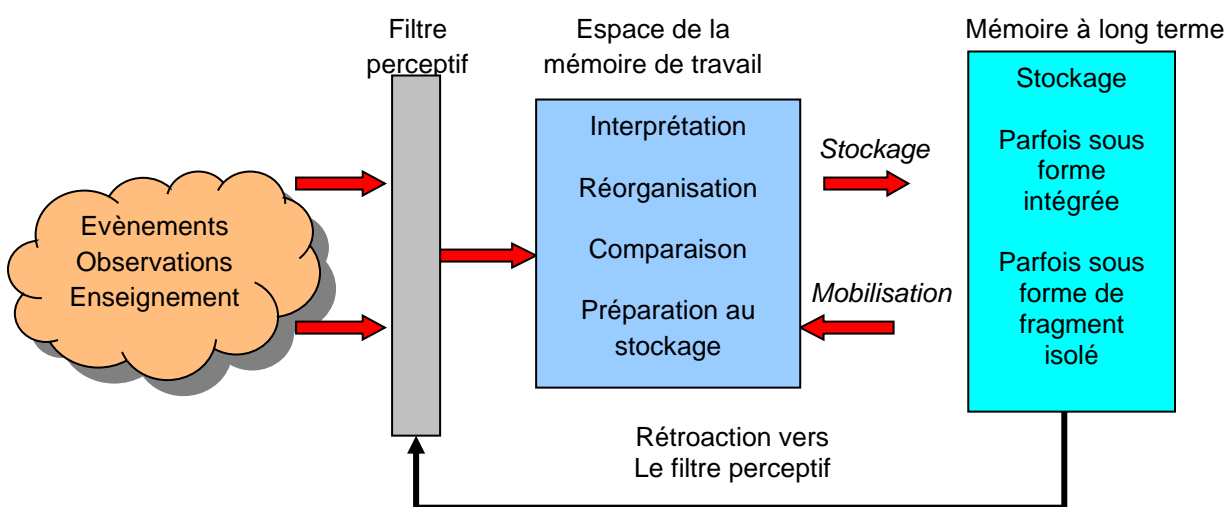


Figure (26) : Modèle du traitement de l'information du processus d'acquisition des savoirs

(ou pour être oubliée)³⁷. La difficulté vient de ce qu'il faut effectuer simultanément deux activités mentales : le maintien, ou "stockage", en mémoire immédiate, de l'information reçue et son traitement en vue de la compréhension de l'information reçue ou de la réalisation d'une tâche. Or stockage et traitement se partagent les mêmes ressources cognitives et attentionnelles, dont la capacité est limitée. On appelle "mémoire de travail" la forme de mémoire qui permet de réaliser simultanément cette double tâche. La complexité des problèmes que nous sommes capables de résoudre dépend donc — entre autres — de la capacité de la mémoire de travail. Plus le problème est complexe, plus nombreux sont les buts, sous-buts et résultats intermédiaires à maintenir activés pendant le processus de résolution (Lautrey, 1999).

³⁷. Dans la mémoire immédiate, ou à court terme, les informations stockées s'évanouissent très vite. Dans la mémoire à long terme, en revanche, certaines informations, une fois fixées, peuvent être rappelées durant la vie entière.

Lorsque nous voulons stocker une information, nous recherchons dans notre mémoire à long terme des points d'accrochage sur lesquels les nouvelles connaissances ou expériences peuvent se fixer. Ce faisant nous enrichissons notre connaissance dans un grand réseau reliant la connaissance, l'expérience, les croyances, les préférences. Ce nouveau corpus devient le contrôleur de notre prochain apprentissage perceptuel et le cycle se répète.

Pendant cette démarche de structuration des connaissances nous pouvons rencontrer deux problèmes :

1- La mémoire de travail a une capacité limitée. Une des limitations fortes de notre système cognitif tient au fait que les informations juste perçues ne peuvent rester activées en mémoire immédiate que de façon très brève, de une à deux secondes au maximum. Parmi les autres limitations fortes du système cognitif humain, on peut citer sa vitesse relativement faible de traitement et la durée limitée pendant laquelle peut être maintenue une attention soutenue (Lautrey 1999). Nous ne pouvons donc manipuler qu'une quantité d'informations limitée dans un temps donné.

2- Lorsque nous essayons de stocker l'information dans la mémoire à long terme et ne trouvons pas de connaissance existante avec laquelle elle peut se lier, nous allons déformer la connaissance (peut-être incorrectement) pour l'adapter à un « point d'accrochage proche ». Si nous essayons de la stocker sans la lier avec les connaissances existantes, l'information est facilement perdue car elle n'a pas été insérée dans notre système de classement mental.

En réalité, les ressources cognitives disponibles pour traiter la nouveauté dépendent directement de la capacité à automatiser les connaissances anciennes. La formation de connaissances nouvelles passe donc par une activité d'élaboration de représentations mentales qui tentent d'intégrer ces connaissances en préservant néanmoins, autant que faire se peut, le noyau de présuppositions initiales (Lautrey, 1999). Le problème en chimie est que le monde des théories et modèles est essentiellement constitué d'entités qui se situent à l'échelle atomique ou moléculaire. Il ne peut être appréhendé en termes de conséquences claires déduites de l'interprétation des observations expérimentales (Taber, 2001). De plus, les élèves et les étudiants ont des difficultés à mettre en relation les registres macroscopique, microscopique et symbolique (Johnstone, 1991; Harrison & Treagust, 2000 ; Taber, 2001; Dori & Hameiri, 2003). On peut prévoir qu'en présence de multiples informations, surtout si elles sont complexes, la capacité limitée de manipulation des informations en un temps donné dans la mémoire de travail va conduire à un traitement de ces informations. Certaines seront oubliées, d'autres seront déformées (peut-être incorrectement) pour pouvoir être liées aux

connaissances existantes (Bodner, 2007) et d'autres enfin stockées dans la mémoire à long terme sous forme de fragments isolés. Il en résulte que les apprenants ont tendance à se construire des représentations mentales pour donner du sens à de tels concepts abstraits assimilés sans une véritable compréhension scientifique. Ces représentations découlent de "*la compréhension première par les étudiants des connaissances introduites*" (Taber, 2001).

Ces représentations mentales peuvent être des idées sur un phénomène, un concept ou un domaine particulier. Elles ont alors reçu la dénomination de *conceptions alternatives* ou de *modèles mentaux synthétiques* (Pope & Gilbert, 1983 ; Gentner & Steven, 1983 ; Vosniadou, 1994). Ce sont des modèles personnels, privés, construits par les individus à partir des informations assimilées (Norman, 1983 ; Gilbert & Boulter, 1998a). Ils ne sont souvent ni scientifiques ni précis, car fréquemment déficients sur un certain nombre de points, et peuvent inclure des concepts contradictoires, erronés et non nécessaires (Norman, 1983 ; Hafner & Steward, 1995). Ils sont cependant généralement causals et définis de façon fonctionnelle en ce sens qu'ils permettent à un individu de s'engager dans la description, l'explication et la prévision de phénomènes (Gilbert & Boulter 1998 b et c ; Hafner & Steward, 1995). De telles représentations, construites durant la phase d'adaptation des conceptions anciennes aux nouvelles conceptions scientifiques enseignées, sont susceptibles d'évolution (Harrison & Treagust, 2000). Mais il existe des représentations mentales plus stables. Les termes de *conception* (Giordan & De Vecchi, 1987), de « pseudo-conceptions » (Vinner, 1997), de *quasi théorie* (Désautel & Larochelle, 1989), de *modèle mental* (Gentner & Steven, 1983), de *structure alternative* (Driver & Easley, 1978 ; Taber, 1999) ont été utilisés pour décrire une structure de pensée, un modèle explicatif simple, logique, organisé construit par l'apprenant pour raisonner dans un domaine scientifique particulier et qui se manifeste dans un contexte donné.

Ces structures mentales, peuvent découler de l'enseignement reçu. En effet, Mercier et Buty (2004) pensent qu'il n'est pas possible de séparer les connaissances d'un sujet du système d'objets, d'idées, de notions, de valeurs par lesquels les objets de ces connaissances lui ont été donnés (le savoir est contextualisé). Se crée ainsi un "prêt à penser" institutionnel qui se comprend, du point de vue du sujet, comme l'expression des attentes de l'institution qui lui donne accès à ces objets, parce qu'il détermine des actions "prêtes à faire" qui sont communes aux sujets de l'institution et la caractérise (le contrat didactique). De ce fait, la plupart des apprenants résistent aux perturbations et ne transforment que lentement leurs comportements ou connaissances. Ils tentent d'utiliser ce qui leur est connu, plutôt que d'apprendre les savoirs

nouveaux qui leur sont désignés par le professeur. Ils ont (ou développent) des stratégies didactiques propres qui fonctionnent comme des connaissances. Par exemple le modèle mental de "l'octet", basé sur le principe que la réaction chimique se produit et que les liaisons se forment de telle façon que les atomes aient une couche externe complètement remplie (Taber, 1999). De telles « structures de connaissances » alternatives peuvent agir comme des obstacles aux apprentissages plutôt que comme des aides à une conceptualisation plus appropriée (Taber, 2001, 2003).

Ces modèles mentaux ne peuvent être exprimés de façon consciente par les individus (Norman, 1983 ; Johnson-Laird, 1983 ; Gilbert & Boulter 1998 b et c). C'est à travers les « modèles exprimés » (Gilbert & Boulter 1998 b et c) lors de productions orales ou écrites que le chercheur va en inférer les modèles mentaux qui en découlent (Harrison & Treagust, 1996). Pour Taber (2000), un même étudiant peut détenir simultanément dans sa structure cognitive plusieurs schèmes explicatifs stables et cohérents et les appliquer à un même champ conceptuel. Leur mobilisation est fonction du contexte.

1.3. L'intégration conceptuelle

L'apprentissage d'un savoir complexe (hybridation, liaison chimique, orbitale moléculaire, structure moléculaire, isomérisation, etc.) nécessite la mise en relation de différents concepts abstraits du modèle considéré. Par exemple pour le concept d'hybridation, ce seront les concepts du modèle quantique : électrons, orbitale atomique s et p, combinaison linéaire d'orbitales atomiques, symétrie des orbitales, recouvrement des orbitales en respectant des règles de symétrie, orbitales moléculaires, densité électronique, etc. Pour donner du sens à une telle connaissance complexe, les étudiants vont, à partir des informations reçues lors de l'enseignement, effectuer leur « intégration conceptuelle » (Taber, 2005a) en mettant en réseau les différents concepts concernés et se créer ainsi une « structure de connaissance » personnelle (Champagne et al., 1981 ; Tsai, 1998 ; Nakiboglu, 2008 ; Taber, 2005b).

L'intégration conceptuelle est considérée comme étant à l'origine de notre aptitude à donner du sens (Turner, 2000). Elle met en œuvre un mécanisme d'intégration qui se fonde sur une approche dynamique au cours de laquelle l'information partielle ou des aperçus apparemment contradictoires peuvent être reformulés, afin que ces éléments puissent harmonieusement être combinés en un élément d'information, ayant plus de valeur (Fauconnier & Turner, 1998). Une des caractéristiques de la science est qu'elle produit un réseau hautement interconnecté et surtout cohérent de connaissances » (Taber, 2005a). D'après Taber (2005a), l'intégration conceptuelle est vue comme *"la structuration des*

connaissances qu'un individu s'est organisée de telle façon qu'il y ait des relations fortes entre différents domaines, et donc, généralement parlant, qu'il existe une cohérence entre différentes parties de la connaissance personnelle d'un individu". En effet, la construction et l'appropriation d'un concept scientifique correspondent à un processus complexe de structuration de relations inter et intra registres de connaissances. La structuration se fait graduellement en filiation et en rupture avec les connaissances disponibles. Selon Lemeignan et Weil-Barais (1993), elle nécessite l'articulation de trois registres : celui du champ expérimental du questionnement (objets, actions, événements, questions), celui des systèmes de représentations mentales (invariants conceptuels, relationnels, opératoires) et celui des systèmes de représentations symboliques (langage, représentations graphiques et/ou mathématiques).

On peut considérer de telles structures de connaissances comme une sorte de réseau sémantique, comme une carte conceptuelle géante (Taber, 2005a). Les nœuds du réseau (les concepts) prennent leurs significations de par leur position dans le réseau, de la façon dont ils sont liés à d'autres concepts. Dans une large mesure, les liens peuvent être considérés comme représentant la façon dont l'individu donne du sens au concept. Ils peuvent être plus ou moins appropriés (les conceptions alternatives pourraient être considérées comme des liens inappropriés) et de « forces » variables : certains sont plus central et plus significatifs que d'autres. Une structure de connaissance efficace, qui reflète au mieux une appropriation du savoir « cible » visé par l'enseignement, devrait être généralement très structurée. Un futur enseignant, à la fin de ses études universitaires, devrait s'être construit une telle structure de connaissance.

2. Les recherches antérieures menées sur les difficultés rencontrées dans la modélisation de la liaison covalente

2.1. Le modèle de Lewis de la liaison covalente :

Recherche sur le modèle de Lewis

Pour certains élèves et étudiants, dans les liaisons covalentes les électrons sont partagés également entre les atomes (Peterson et Treagust, 1989; Garnett & Hackling. 1995 ; Coll et Treagust, 2001). L'interprétation de ce partage repose sur la règle de l'octet et la stabilité des couches pleines (Taber, 1994, 1998 ; Robinson, 1998 ; Coll et Treagust, 2001, 2002). Selon Taber (1998, 2001) et Robinson (1998) les élèves utilisent la règle de l'octet comme un principe de base, une heuristique, pour expliquer la liaison chimique, la réaction chimique et

la formation des ions : un atome est stable si sa couche de valence est remplie et non stable dans le cas contraire ; la formation d'ions ou de liaisons covalentes lors d'une réaction chimique résulte du besoin des atomes de compléter leur couche de valence à huit (ou deux) électrons pour être stables. Il existe en outre une confusion entre octet, couche pleine et configuration électronique des gaz nobles (Taber, 1998). Keig et Rubba (1993) montrent de plus que pour de nombreux élèves âgés de 15 à 17 ans les électrons sont pré-assemblés en doublets dans l'atome et, qu'à l'université, les étudiants ont du mal à passer de la configuration électronique des atomes à la représentation des molécules qu'ils forment. L'origine de ces difficultés, confusions et conceptions pourrait provenir de l'approche pédagogique traditionnelle, caractérisée par une simplification du concept à travers des définitions courtes et une distinction entre les différentes catégories de liaisons entre atomes (covalente, ionique, etc.), utilisée pour la présentation du concept (Levy Nahum et al., 2007). Approche qui apparaît également dans les manuels (Ashkenazi & Kosloff, 2006) au détriment d'une approche centrée sur les concepts de base d'interaction coulombienne et d'énergie au niveau atomique (Taber, 2003 ; Levy Nahum et al., 2008).

En chimie organique, les lacunes dans la maîtrise du registre des modèles constituent un obstacle majeur pour l'interprétation de la réactivité des espèces chimiques (Rushton et al., 2008). Shane et Bodner (2006) ont mis en évidence que des étudiants de licence appliquent une interprétation superficielle des structures de Lewis en termes d'atomes, de lignes et de doublets, sans leur attribuer véritablement un sens chimique. Des difficultés dans la modélisation microscopique basée sur la prise en compte de la distribution électronique associée aux liaisons ont été identifiées par diverses études (Barlet et Plouin, 1997 ; Rivera-Huizar, 1997 ; Agrébit, 2004 ; Hassan et al., 2004 ; Treagust, 2004). D'autres auteurs (Laszlo, 2002 ; Bhattacharyya et Bodner, 2005 ; Shane & Bodner, 2006 ; Ferguson et Bodner, 2008) ont mis en relief les difficultés qu'éprouvent les apprenants dans la description de la réactivité à l'aide de structure de Lewis en utilisant des flèches incurvées pour suivre le mouvement des électrons.

2.2. Le modèle quantique de la liaison covalente :

Recherche sur le modèle quantique

Plusieurs chercheurs ont relevé que le modèle quantique de l'atome et de la molécule est l'un des sujets les plus difficiles à comprendre par les étudiants à tous les niveaux d'apprentissage de la chimie (Gold, 1988 ; Zoller, 1990 ; Tsapalis, 1997, Taber, 2001, 2002a

et b; Tsaparlis & Papaphotis, 2002 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008a ; Nakiboğlu, 2003). Les concepts mis en jeu sont complexes et trop abstraits pour un grand nombre d'étudiants.

Le concept d'orbitale atomique

En ce qui concerne la compréhension des orbitales atomiques, un grand nombre de confusions apparaissent :

- Le concept d'orbitale atomique est souvent jugé équivalent à ceux d'orbite, de couche ou de sous couche ou de case quantique (Nakiboglu, 2003 ; Cervellati & Perugini, 1981 ; Nicoll, 2001 ; Taber, 1997, 2002a ; Tsaparlis & Papaphotis, 2002 ; Stefani & Tsaparlis, 2009) ;

- Une orbitale atomique est assimilée à un niveau d'énergie (Cervellati & Perugini, 1981 ; Taber, 2002a ; Nakiboglu, 2003) ou à une probabilité (Stefani & Tsaparlis, 2009) ;

- Une orbitale atomique correspond à une région de l'espace (bien délimitée) dans laquelle il est possible de trouver (avec une probabilité de 90% par exemple), un électron d'un atome (Tsaparlis, 1997 ; Taber 2002a ; Nakiboglu, 2003 ; Tsaparlis & Papaphotis, 2002 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008a ; Stefani & Tsaparlis 2009).

Taber (2001) suggère que le fait d'avoir appris la structure atomique en termes de couches électroniques peut faire obstacle à l'apprentissage en termes d'orbitales et que l'importance accordée dans l'enseignement aux règles de remplissage des orbitales (s, p, d) est comprise par les étudiants comme un « puzzle » à réaliser en ne favorisant pas la compréhension des différents concepts (Taber, 2002a). Par exemple, Nakiboglu (2008) montre, sur la base d'un questionnaire d'association de mots, que si le concept d'orbitale atomique est fortement lié à celui d'électron, il est faiblement relié aux autres concepts du modèle quantique de l'atome comme les nombres quantiques ou la désignation des types d'orbitales (*s*, *p*, *d*, *f*). Les étudiants rencontrent en effet des difficultés dans la compréhension de ce qu'est une orbitale atomique :

- difficultés dans la compréhension de la signification à attribuer aux 4 nombres quantiques (Papaphotis & Tsaparlis, 2008a). Il en résulte une confusion entre la désignation de l'orbitale et son occupation (l'exposant) (Taber, 2002a) ;

- difficultés dans la compréhension du caractère approximatif des modèles orbitalaires dans le cas d'atomes poly-électroniques. (Tsaparlis, 1997) ;

- Conception suivant laquelle les orbitales atomiques ayant une même désignation sont identiques pour tous les atomes (Stefani & Tsaparlis, 2009) ;

- Confusion entre la forme de l'orbitale atomique p_z avec la coupe de la représentation du carré de l'harmonique sphérique $Y^2(\theta, \varphi)$ de l'orbitale p_z (Tsaparlis, 1997) et faible compréhension de la représentation des courbes représentant les contours d'iso-probabilité ;

- Identification correcte de la nature des orbitales correspondant à la représentation des nuages électroniques mais apparition de certaines confusion entre nuage électronique et forme des orbitales (Papaphotis & Tsaparlis, 2008a) ou confusion entre couches électroniques et nuage électronique (Harrison & Treagust, 2000) ;

- Conception selon laquelle le nuage électronique correspond à la description exacte de la distribution des entités sub-microscopiques dans l'atome (Stefani & Tsaparlis, 2009).

Le concept d'hybridation

Pour Zoller (1990), la compréhension du concept d'orbitale atomique, la signification réelle de la symbolisation s, p, d, f et l'aspect directionnel des orbitales sont des connaissances fondamentales pour l'apprentissage des orbitales hybrides et de l'hybridation. Gillespie (1996) pense que l'utilisation commune des représentations orbitales pour illustrer l'hybridation encourage les étudiants à penser qu'il s'agit d'un processus physique (avec une redistribution de la densité électronique) plutôt qu'une opération mathématique formelle. Pour Taber (2002b), dans l'esprit des étudiants, la formation des orbitales hybrides s'effectue en trois étapes : le point de départ est la configuration électronique de l'atome concerné dans son état fondamental, puis la recherche d'un nouveau jeu d'orbitales (de configurations électroniques) les mieux adaptées au recouvrement (l'hybridation), puis ils considèrent la formation d'orbitales moléculaires / ou de liaisons (Papaphotis & Tsaparlis, 2008b). Ce qui les conduit à faire la confusion entre le jeu d'orbitales hybrides (par exemple sp^3) et les orbitales moléculaires. Dans son étude, Nakiboglu (2003) relève que peu d'étudiants (seulement 7,2%) donnent une définition acceptable de l'hybridation. Dans les quelques études menées sur le sujet on relève les conceptions suivantes concernant l'hybridation :

- c'est un processus au cours duquel des électrons sont transférés/excités d'une orbitale/niveau d'énergie/couche à une autre (Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Taber, 2002b ; Nakiboglu, 2003 ; Stefani & Tsaparlis, 2009), dans l'espoir de pouvoir obtenir une structure résultante plus stable (Taber, 2002b ; Nakiboglu, 2003) ou pour faire passer les électrons dans un nouvel état (Dumon & Sauvaitre, 1995) ;

- l'hybridation est un concept mathématique (Dumon & Sauvaitre, 1995) ou un simple jeu sur le papier avec la forme des orbitales (Stefani & Tsaparlis, 2009) qui permet de construire un ensemble d'orbitales orientées suivant les directions de liaison (ou en relation avec la géométrie de la molécule) (Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Coll & Treagust, 2002 ; Nakiboglu, 2003 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008b)

- l'hybridation est certainement une opération mathématique (dont le sens est mal perçu), vraisemblablement liée à l'atome, mais conduisant surtout à la formation d'une OM (Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Taber, 2002b ; Stefani & Tsaparlis, 2009), et donc, pour certains, l'hybridation met en jeu des électrons d'atomes différents (Stefani & Tsaparlis, 2009) ;

- c'est un processus de transformations (ou de mélange) de différents types d'orbitales pour former un nouveau jeu d'orbitales énergétiquement équivalentes (Nakiboglu, 2003) ;

- c'est un processus permettant la réorganisation/ le repositionnement des électrons de valence (Nakiboglu, 2003 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008b) pour former des liaisons ;

- la formation d'orbitales hybrides (ayant une existence réelle) est un processus spontané (Stefani & Tsaparlis, 2009).

Le concept d'orbitale moléculaire

Dumon et Merlin (1988) puis Dumon et Sauvaitre (1995) ont montré, en utilisant un questionnaire d'association de mots, qu'après enseignement les étudiants de première année d'université n'établissent pas de lien direct entre le concept d'OM et ses fondements théoriques (fonction mathématique, fonction (d'état) d'onde, état de l'électron par exemple). Pour un nombre important d'étudiants, c'est à l'aspect probabilistique et à l'aspect énergétique traduisant l'état d'un électron de liaison qu'une OM est fortement liée. La relation avec les niveaux d'énergie résulte vraisemblablement de l'enseignement reçu qui accorde une grande part aux diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie (ou diagramme des OM) et à leur exploitation. Par contre, peu d'étudiants établissent une relation entre la connaissance de la fonction d'onde et le calcul de l'énergie électronique correspondante. Le sens de l'équation $H\Phi = E\Phi$ semble mal perçu par une grande majorité d'entre eux. De même, le principe d'indiscernabilité des électrons n'est pas pris en compte : des électrons particuliers, situés sur des niveaux d'énergie particuliers, sont localisés entre les noyaux (Nicoll, 2001).

Une proportion importante d'étudiants donne une définition assez pauvre d'une orbitale moléculaire, « une combinaison linéaire d'orbitales atomiques », en faisant ainsi la confusion entre la modélisation mathématique de la formation des OM reposant sur des approximations

(méthode LCAO) et les orbitales elles mêmes (Dumon & Merlin, 1988 ; Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Tsaparlis, 1997 ; Taber, 2002b). Si la formation des orbitales moléculaires par combinaison linéaire des OA (« addition ») est bien perçue par les étudiants, la soustraction des OA à partir d'une OM est par contre, pour des raisons énergétiques, difficilement envisageable; Tsaparlis & Papaphotis, (2008). L'origine de la difficulté peut être attribuée au fait que les étudiants conçoivent plus facilement l'orbitale comme un espace que comme une fonction mathématique. Dumon et Merlin (1988) et Dumon et Sauvaitre (1995) constatent que si les conditions de formation des OM σ par recouvrement axial et π par recouvrement latéral sont bien perçues par contre, dans les schémas de recouvrement des OA en représentations polaires, le lien entre les signes des fonctions d'onde intervenant dans la combinaison linéaire qui figure dans les lobes et le caractère liant ou antiliant de l'OM n'est pas réalisé. Il semble qu'apparaisse une confusion entre les signes associés à la fonction d'onde et des charges (+/+ ou -/- se repoussent ; +/- s'attirent). Des étudiants vont même jusqu'à considérer que la construction des OM ne correspond qu'à un simple jeu avec les OA sur le papier (Stefani & Tsaparlis 2009).

D'autres conceptions erronées sur ce que représente une OM ont été mises en évidence chez certains étudiants :

- Les OM sont des surfaces (sur lesquelles la combinaison des électrons se produit) (Stefani & Tsaparlis 2009)

- Une OM est une portion de l'espace autour des noyaux où la probabilité de trouver les électrons de liaison est maximale (Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Tsaparlis, 1997)

- Une OM est une fonction mathématique représentant la trajectoire de l'électron dans la molécule (Dumon & Sauvaitre, 1995)

La compréhension de ce que représente une OM (« liaison ») π semble poser quelques problèmes particuliers aux étudiants. Taber (2001) signale que certains étudiants considèrent les liaisons π comme une hybridation π , peut-être pour la raison que l'atome considéré est hybridé (sp^2 ou sp) avant le recouvrement latéral des orbitales p non hybridées ? Pour d'autres, les liaisons π correspondent à deux orbitales moléculaires, voire deux liaisons (Taber, 2001, 2002b). Ceci peut s'expliquer par la pratique de représentation des orbitales par les enveloppes de probabilité suggérant deux domaines de probabilité de présence non connectés (Taber, 1997). Ce que les étudiants ont du mal à concevoir, en l'absence d'interprétation en termes d'orbitales moléculaires c'est la délocalisation des électrons. C'est

ainsi que le cercle utilisé pour représenter le caractère aromatique du benzène est interprété, soit comme un « réservoir d'électrons à l'intérieur du cycle », comme par exemple pour cette étudiante : « *Il montre où sont les électrons, parce qu'il est riche en électron* » (Taber, 2002b), soit comme un mélange de simple et de double liaison qui se déplace le long du cycle benzénique (Taber, 2002b ; Coll & Treagust, 2002).

3. Analyse du contenu enseigné : le cadre contextuel

L'enseignement du modèle de Lewis

Le modèle de Lewis, bien que relativement simple, met implicitement en jeu de nombreuses connaissances. Nous examinerons à travers la lecture des programmes du secondaire et des photocopiés de cours de l'Ecole Normale Supérieure de Kouba, comment il est prévu que ces connaissances soient enseignées en Algérie.

C'est en première année du cycle secondaire que les élèves abordent le concept de *la structure électronique des atomes* et les règles de remplissage ; les atomes d'azote et de soufre sont donnés en exemple : N ($K^2 L^5$) ; S ($K^2 M^6$). La relation qui lie la structure électronique à la classification périodique est ensuite présentée, accompagnée d'un tableau résumant le nombre d'électrons de valence des éléments des 3 premières périodes.

La liaison covalente est définie comme résultant de la mise en commun d'une paire d'électrons de valence entre deux atomes (modèle de Lewis). Est ensuite expliqué comment représenter les formules de Lewis des molécules (ou ions polyatomiques) par application de la règle de l'octet (du duet). Un questionnement précis sur quelques molécules permet à l'élève de lire, comprendre et utiliser les définitions proposées (liaison covalente, doublets liant et non liant, notions de liaison simple, double et triple, charge formelle, etc.) pour écrire la structure de Lewis. Enfin un tableau récapitulatif rappelle que chaque atome doit respecter la règle de l'octet et ne peut former, à ce niveau du secondaire, qu'un nombre fixe de liaisons covalentes correspondant à sa valence normale (4 pour l'atome de carbone, 3 pour l'azote, 2 pour l'oxygène et 1 pour l'hydrogène...). Quelques structures de Lewis sont ensuite présentées lors de l'établissement des formules développées en chimie organique au cours de la deuxième et de la troisième année du lycée.

Durant les deux premières années du cycle universitaire, la liaison covalente est abordée dans le chapitre traitant de la liaison chimique relevant du module de chimie générale. Elle est d'abord décrite selon le modèle de Lewis, reposant ici sur le modèle de l'atome de Bohr traité durant la première année, qui est enrichi de nouvelles caractéristiques :

- Origines du doublet (schémas de la covalence proprement dite et de la coordinence).
- Rupture homolytique et hétérolytique d'une liaison (au cours d'une réaction on retrouve les deux schémas de la covalence et de la coordinence, mais inversés).
- Electrons liants (assurant des liaisons) et non liants (libres) : la formation des liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation des couches externes par huit électrons (exception à la règle de l'octet). Il peut subsister dans la molécule des lacunes d'électrons sur certains atomes. (Ou existence de « cases vides » en référence au modèle quantique : ce qui correspond à un modèle mixte : Lewis + quantique)
- Liaisons multiples : deux atomes peuvent mettre en commun plus d'un doublet électronique. Dans ce cas, les deux ou trois liaisons ne sont pas de même nature. On appelle l'une d'elles liaison σ et l'autre, ou les deux autres, liaison π (ce qui correspond à un modèle mixte : Lewis + quantique).
- Description de la structure électronique d'une molécule en précisant le nombre et le rôle (liant ou non liant) des doublets externes de chaque atome, ainsi que la présence éventuelle de lacune électronique.
- Etats de valences particuliers des atomes pour lesquels il n'y a pas lieu de faire une distinction entre les électrons célibataires (s, p ou d) du point de vue de leur capacité à former une liaison et de la nature de cette liaison (cas des molécules à octet étendu tel que PCl_5).

L'enseignement du modèle quantique

Le modèle quantique est introduit durant le deuxième semestre de la première année du tronc commun relatif à la préparation d'une licence de sciences physiques à l'ENS de Kouba. Il relève du module de chimie générale et intervient après celui de Lewis dans la description de la formation des liaisons covalentes, dans le chapitre traitant des liaisons chimiques. Les quatre nombres quantiques définissant l'état d'un électron dans un atome, les notions de couches et sous-couches électroniques, les orbitales atomiques (s, p, d, f) sont introduits de manière à décrire l'organisation globale qui régit la répartition des électrons en niveaux d'énergie autour du noyau. La configuration électronique des atomes est souvent schématisée par la technique des cases quantiques qui, bien que n'ayant aucune signification physique, est un moyen pratique de visualiser l'organisation interne des couches électroniques. Chaque case ne peut contenir plus de 2 électrons de spins opposés et donc la capacité d'accueil pour chaque couche est égale à $2n^2$, n étant le nombre quantique principal de la couche.

L'idée de mise en commun des doublets électroniques lors de la formation des liaisons covalentes du modèle de Lewis est enrichie par l'introduction du recouvrement des orbitales atomiques. Ces OA sont définies comme étant des fonctions mathématiques (fonction d'onde), $\Psi_{n, l, m}$, solutions d'une équation différentielle : l'équation de Schrödinger. Les orbitales s ($\Psi_{n,0,0}$) ont une symétrie sphérique, les fonctions d'onde angulaires des orbitales p ($\Psi_{2,1,m}$) prennent la forme d'une double sphère le long des trois axes x, y et z. Les signes figurant sur les lobes indiquent les signes de la fonction d'onde de part et d'autre du plan nodal. Est ensuite introduite la densité de probabilité de présence d'un électron en un point considéré de l'espace : $\Psi^2 = dP/ dV$. Pour les orbitales s, l'ensemble des points où cette densité a une même valeur constitue une sphère centrée sur le noyau ; les orbitales p étant directionnelles, la densité électronique est maximale dans une direction privilégiée et représentée par des volumes constitués de deux lobes symétriques par rapport au noyau et dirigés le long de l'axe correspondant.

L'hybridation des orbitales atomiques

L'hybridation est présentée comme étant une opération mathématique qui consiste à combiner les OA d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales équivalentes qui permettent mieux de décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les états d'hybridation sp^3 , sp^2 et sp correspondent respectivement à la combinaison d'une orbitale s avec 3, 2 (p_x et p_y ; p_z reste inchangé) et 1 (p_x ; p_y et p_z inchangées) orbitales p. Les orbitales hybrides, très utiles pour expliquer la géométrie des molécules, sont représentées sous forme de lobes dont les axes de symétrie sont disposés suivant une géométrie tétraédrique (sp^3), triangulaire plane (sp^2) ou linéaire (sp), c'est à dire qu'ils forment entre eux respectivement des angles de $109^\circ 28'$, 120° et 180° . Cependant, dans le but de donner une représentation plus visuelle de cette combinaison des orbitales et de la distribution des électrons (appariés ou non) qui en résulte, est également utilisée une représentation des orbitales hybridées et non hybridées en cases quantiques (figure 1).

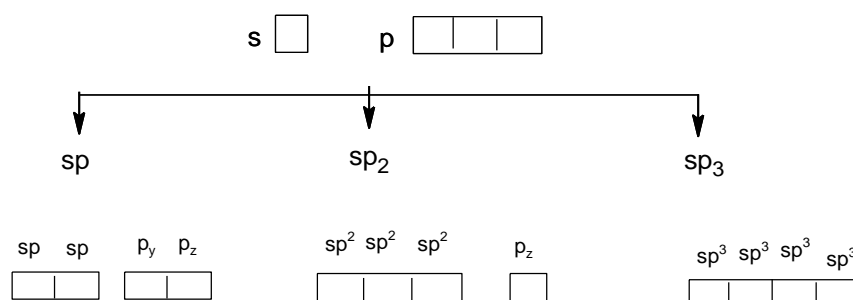


Figure (27) : Schématisation des états d'hybridation à l'aide de cases quantiques

La schématisation d'un état d'hybridation sp nécessite une combinaison entre une OA s et une OA p pour donner deux OA hybrides sp (cases) équivalentes et deux OA (cases) p_y et p_z , non hybridées. De même, l'état sp^2 utilise une OA s et 2 OA p pour donner trois OA hybrides sp^2 (cases) et une OA (case) p_z , non hybridée. Enfin, l'état sp^3 est obtenu par la combinaison de 1 OA s et de 3 OA p pour former quatre OA hybrides sp^3 (cases) équivalentes.

Formation des liaisons covalentes

La formation d'une liaison covalente est la conséquence du recouvrement d'orbitales atomiques de 2 atomes.

- Le recouvrement axial d'orbitales atomiques (pures ou hybridées), dans lesquelles se trouvent originellement les deux électrons non appariés, conduit à la formation d'orbitales moléculaires de symétries axiales appelées orbitales moléculaires σ qui peuvent être liantes ou antiliantes suivant le signe de la fonction d'onde. La liaison chimique correspondant à l'OM liante est appelée liaison σ , elle admet l'axe internucléaire comme axe de symétrie.

- Le recouvrement latéral d'orbitales p non hybridées, dont les axes sont parallèles, conduit à la formation d'orbitales moléculaires π liantes ou antiliantes. Une liaison π est caractérisée par un plan nodal qui passe par la liaison entre les deux noyaux.

Il est également possible de représenter, après avoir déterminé la représentation de Lewis des molécules, la formation des liaisons en utilisant la représentation de l'hybridation à l'aide des cases quantiques : par exemple pour les molécules de dioxygène et de cyanure d'hydrogène (tableau 2) :

Tableau 2: Exemples de représentations de la formation des liaisons (Lewis et cases quantiques)

	O ₂	HCN
représentation de Lewis	<O=O> 1 liaison σ + 1 liaison π + 2 doublets non liants sur chaque atome d'oxygène	$\text{H-C}\equiv\text{N }$ 2 liaisons σ + 2 liaisons π + 1 doublet non liant sur l'atome d'azote
représentation des orbitales	$sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad p_z$ 	

Caractéristiques des liaisons covalentes

- Les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π car la zone de recouvrement des orbitales, et donc la densité électronique entre les noyaux, est plus grande dans le cas des liaisons σ (caractérisées par une symétrie axiale) que dans le cas des liaisons π (caractérisées par un plan nodal de symétrie).

Remarque : en général, dans le diagramme de corrélation des niveaux d'énergie, les niveaux d'énergie (négative) des OM σ sont plus bas que ceux des OM π , ce qui traduit une stabilité plus grande des OM σ par rapport aux OM π . L'énergie de liaison étant l'énergie à fournir pour séparer les deux atomes liés, elle est plus importante pour les liaisons σ que pour les liaisons π .

- La libre rotation est permise autour d'une simple liaison en raison de la symétrie axiale de l'OM σ . Cela permet aux deux atomes de tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de la liaison. Elle ne l'est pas dans le cas de la double liaison en raison du recouvrement latéral des deux orbitales p d'axes parallèles conduisant à une OM π caractérisée par un plan nodal de symétrie.

- Il est communément admis en chimie organique que les liaisons σ formées à partir d'orbitales hybrides sont d'autant plus fortes (stables) que le « caractère (s) » de ces orbitales est plus élevé (sp : 50% s > sp^2 : 33% s > sp^3 : 25% s). Ceci car les électrons dans les OA s sont plus près du noyau (ou densité électronique plus forte entre les noyaux) que les électrons dans les OA p. Pour discuter des énergies relatives des liaisons simple, double ou triple, il faut tenir compte du nombre de liaisons σ (recouvrement axial) et de liaisons π (recouvrement latéral) qui les constituent. Par conséquent $E(\text{C-C})$ (recouvrement axial de deux OA sp^3) < $E(\text{C=C})$ (recouvrement axial de deux OA sp^2 et recouvrement latéral de deux OA p) < $E(\text{C}\equiv\text{C})$ (recouvrement axial de deux OA sp et deux recouvrements latéraux d'OA p).

- La longueur de la liaison est fonction du mode de recouvrement où l'influence des différents états d'hybridation joue un rôle prépondérant. Plus l'énergie de liaison est forte, plus la liaison est courte, donc : $l(\text{C-C}) > l(\text{C=C}) > l(\text{C}\equiv\text{C})$.

4. Problématique et méthodologie

4.1. Problématique

Un futur enseignant en fin de formation se doit d'avoir une compréhension suffisante des concepts qui peuvent être l'enjeu de son enseignement. Il devrait s'être construit une structure

de connaissance efficace assez structurée qui reflète au mieux une appropriation du savoir « cible » visé par l'enseignement. On pourra dire qu'il y a eu intégration conceptuelle s'il est capable de définir un concept de le situer au nœud d'un réseau de relations cohérent et organisé.

Partant du constat que les étudiants de l'ENS rencontrent des difficultés dans l'interprétation de la réactivité des composés organiques, notre hypothèse générale de recherche serait que « *ces difficultés auraient pour origine la non maîtrise du registre des modèles de la liaison covalente* ». Nous nous sommes donc fixé comme objectif d'analyser le savoir conceptuel (liaisons covalentes, structures électroniques, orbitales moléculaires, hybridation, délocalisation des électrons, etc.) relatif à ce registre des modèles (modèle de Lewis et modèle quantique) assimilé par les futurs enseignants de l'ENS, compte tenu du savoir reçu : Quelles difficultés rencontrent-ils dans l'appropriation des modèles ? Quelles structures de connaissances et quelles conceptions erronées développent-ils ?

Dans ce travail nous avons choisi de confronter les étudiants à ces concepts enseignés en première et deuxième année (tronc commun) de licence, lors de l'enseignement de la chimie physique, et largement utilisés pour leur caractère opératoire en troisième année lors de l'enseignement de la chimie organique. C'est au cours de leur manipulation dans ce domaine que les étudiants vont se les approprier. En chimie organique, les lacunes dans la maîtrise de ces concepts constituent un obstacle majeur pour l'interprétation de la réactivité des espèces chimiques (Rushton et al., 2008).

Hypothèses et questions de la recherche

La description et la représentation des structures organiques vont s'organiser autour de la modélisation de la liaison covalente mettant en jeu l'utilisation de différents concepts apparentés au modèle de Lewis (doublet liant, dl ; doublet non liant, dnl ; lacune électronique ou case vide, cv ; covalence ; règle de l'octet et du duet etc.) ainsi qu'à celui du modèle quantique (σ, π , recouvrement, hybridation sp^3, sp^2 , et sp etc.). En fonction du modèle utilisé, l'apprenant devra être capable de décrire la formation d'une liaison covalente en mobilisant ses savoirs « procéduraux » et « déclaratifs » mettant ainsi en relations trois registres des connaissances ; celui du champ du questionnement (objets, actions, événements, questions), celui des systèmes de représentations mentales (invariants conceptuels, relationnels, opératoires) et celui des systèmes de représentations symboliques (langage, représentations graphiques et/ou mathématiques).

Nos questions de recherche sont alors : Les étudiants,

- Sont-ils en mesure de mobiliser des savoirs procéduraux de manière cohérente et de façon adéquate pour mettre en œuvre une procédure systématique de raisonnement permettant de répondre aux questions posées ?

- Arrivent-ils à expliciter et justifier les concepts mis en jeu de manière à leur donner du sens pour les rendre fonctionnel dans leur champ d'utilisation ?

- Se sont-ils construits des structures de connaissance reflétant au mieux une intégration du savoir « cible » visé par l'enseignement ?

- Autrement dit ont-ils réalisés une intégration conceptuelle conduisant à des savoirs pouvant être qualifiés d'opérants (ou déclaratifs) ?

Les hypothèses

- Bien que possédant plusieurs savoirs conceptuels, les étudiants auront tendance à se construire des représentations mentales ou « structures de connaissances » alternatives pour donner du sens à de tels concepts abstraits assimilés sans une véritable compréhension scientifique.

- Les étudiants ne maîtrisant pas la définition du concept, sont incapables de le situer au nœud d'un réseau de relations cohérent et adéquat.

4.2. Méthodologie de recueil des données

Plusieurs auteurs soulignent l'influence du PCK (Pedagogical Content Knowledge) des enseignants sur le savoir acquis par les apprenants. Ce concept, introduit par Shulman (1986), est traduit en français, à partir des travaux de De Jong (1998), par « connaissance pédagogique liée au contenu » (Méheut 2006). Il regroupe les connaissances relatives au contenu disciplinaire ou SMK (Subject Matter Knowledge) et les connaissances pédagogiques nécessaires pour enseigner ces contenus (Geddis, 1993). Une étude exploratoire de Rollnick et al. (2008) sur le SMK de futurs enseignants du secondaire, a permis de présenter un modèle pour aider à comprendre son impact sur le PCK dans sa globalité. Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'évaluation de l'intégration par les futurs enseignants des connaissances relatives aux contenus disciplinaires qu'ils auront acquis compte tenu du savoir enseigné.

Le choix des questions retenu est justifié par les nombreux concepts mis en réseau dans la modélisation de la liaison covalente sous le formalisme des deux modèles : modèle de Lewis (doublet liant, dl ; doublet non liant, dnl ; lacune électronique ou case vide, cv ; covalence ;

règle de l'octet et du duet etc.), modèle quantique (σ, π , recouvrement, hybridation sp^3, sp^2 , et sp etc.). L'objectif étant d'analyser le savoir conceptuel (liaisons covalentes, structures électroniques, orbitales moléculaires, hybridation, délocalisation des électrons, etc.) relatif au registre des modèles (Lewis et quantique) assimilé par les futurs enseignants de l'ENS, compte tenu du savoir reçu : Quelles difficultés rencontrent-ils dans l'appropriation des modèles ? Quelles structures de connaissances et quelles conceptions erronées développent-ils ?

L'étude a été réalisée auprès d'étudiants de la licence de sciences physiques ayant suivi le même cours de chimie organique, du secteur de formation à l'enseignement, futurs professeurs de lycée ou de collèges, de l'ENS de Kouba (Alger). Quelle que soit l'option choisie en 3^{ème} année, ces étudiants ont reçu une formation qui entretient un certain équilibre entre la physique et la chimie et qui leur a permis d'acquérir plusieurs éléments du registre des modèles. Le choix limité aux étudiants de l'ENS est dicté par les contraintes imposées par l'organisation des enseignements dans les autres établissements.

Compte tenu également des contraintes imposées par l'organisation des enseignements, au sein de notre établissement, le nombre d'étudiant, leur section d'appartenance (chimie, physique, technologie), le délai entre la fin de l'enseignement des concepts (fin du tronc commun) et le recueil des données ont varié suivant les modèles et concepts dont on a cherché à étudier l'intégration conceptuelle (tableau 3) :

Tableau 3 : L'organisation du recueil des données

Sujet d'étude		Option	Nombre	Année	Délai
Modèle de Lewis		Chimie, physique, technologie	380	2008-2009	7 mois
Concept d'hybridation		Chimie et physique	140	2009-2010	3 mois
Concept d'OM :	Q1 et Q2	Chimie et physique	140		8 mois
	Q3	Physique	60	9 mois	
	Q4	Chimie et technologie	90	2010-2011	9 mois

Quel que soit le sujet d'étude, les données ont été recueillies dans un premier temps en ayant recours à l'utilisation d'un questionnaire écrit soumis à l'ensemble des étudiants sur des contenus enseignés durant les deux ans du tronc commun sciences exactes. Les conditions de réponses au questionnaire ont été précisées aux étudiants par le chercheur (anonymat, non prise en compte pour l'évaluation, conceptions personnelles). En ce qui concerne le questionnaire relatif au modèle de Lewis (cf. annexe- 3.1), les étudiants ont eu à répondre aux questions lors de quatre séances de 30 mn chacune étalées sur deux semaines, en février 2009.

Un temps de 30 mn a été accordé aux étudiants pour répondre au questionnaire relatif au concept d'hybridation en octobre 2009 (cf. annexe- 4.1). En ce qui concerne le concept d'OM (cf. annexe- 5), les étudiants ont eu à répondre en trois séances de 30 mn chacune. La première séance relative aux deux premières questions a eu lieu en mars 2010 et a concerné les 140 étudiants de la licence. La deuxième séance relative à la 3^{ème} question du questionnaire s'est déroulée durant le mois d'avril 2010 et a concerné les étudiants de l'option physique, soit 60 étudiants. Enfin, la troisième séance relative à la 4^{ème} question a eu lieu au mois d'avril 2011 et a concerné 90 étudiants (58 de l'option chimie et 32 de l'option technologie).

Afin de mieux évaluer la compréhension par les étudiants du modèle de Lewis et du concept d'hybridation, et afin d'interpréter les réponses aux questionnaires écrits, nous avons ensuite eu recours à des séquences d'activités d'une durée de 30 mn. Ces séquences ont concerné des étudiants ayant répondu aux questionnaires. Dans le cas du modèle de Lewis, elles ont impliqué 20 étudiants répartis en cinq puis quatre groupes de travail, chaque groupe étant constitué de quatre puis cinq étudiants choisis au hasard (en fait correspondant à un groupe de Travaux Dirigés) (cf. annexe- 3.4). Dans le cas du concept d'hybridation elles ont concerné 32 étudiants répartis en quatre groupes de travail constitués de 8 étudiants (cf. annexe- 4.2 et 4.3). Dans ce cas, ce sont des volontaires appartenant au quart supérieur de la promotion en termes de résultats universitaires. Au cours de ces séquences, pour chaque question posée, un temps de débat a été accordé à tous les groupes de travail. Un enseignant "accompagnateur" (autre que le chercheur) était chargé de poser des questions "naïves" destinées à guider le débat de chaque groupe de manière à l'amener à formuler la résolution étape par étape. Elles ont fait l'objet d'un enregistrement vidéo et les échanges entre les étudiants dans chaque groupe ont été intégralement retranscrits par le chercheur.

Les différents questionnaires, les objectifs visés par les questions posées et les activités proposées aux étudiants seront présentés en début des différents chapitres traitant de l'intégration conceptuelle des différents modèles et concepts.

Il convient de noter que les étudiants ont reçu un enseignement en langue arabe et que c'est cette langue qui a été utilisée pour le recueil des données (questionnaire et activités). Les réponses au questionnaire et la transcription des échanges entre étudiants ont ensuite été traduits en français.

CHAPITRE III

INTEGRATION CONCEPTUELLE DU MODELE DE LEWIS¹³⁸

L'objet de ce chapitre est d'identifier les connaissances du contenu disciplinaire relatif au concept de la structure électronique des édifices covalents maîtrisées par de futurs enseignants. Dans le cas de la modélisation selon Lewis, les étudiants doivent mobiliser leurs savoirs afin d'arriver à écrire une formule dans laquelle figurent tous les doublets des couches externes, sous la forme de couples de points ou de tirets, qu'ils soient communs à deux atomes (doublets liants) ou libres (doublets non liants), ainsi que les éventuelles lacunes électroniques. Au départ il faut bien entendu connaître le nombre d'électrons de valence de chacun des éléments participants à la structure covalente (molécule ou ion) pour pouvoir appliquer correctement la règle de l'octet.

C'est à la capacité des étudiants à mobiliser les savoirs relatifs au modèle de Lewis pour décrire la structure électronique des molécules organiques que nous allons nous intéresser.

1. Présentation des outils de recueil des données

Présentation du questionnaire

³⁸ Ce chapitre a fait l'objet d'une publication : S. Hazzi, A. Dumon et S. Zerkout. (2011). Etude des connaissances relatives au modèle de Lewis chez de futurs enseignants de sciences physiques algériens. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias Vol 10, N° 2, 307-333.*

Parmi les objectifs à atteindre à l'issue de la première année universitaire figure la compétence suivante "dénombrer dans une structure covalente les doublets liants (simple, double et triple), les doublets non liants et les éventuelles lacunes électroniques (ou cases vides)". Dans le but d'analyser dans quelle mesure cette compétence a été atteinte et d'évaluer le degré de compréhension du concept de liaison covalente, deux questions ont été posées. La première question s'inspire d'une question d'un exercice de l'ouvrage de chimie organique d'Arnaud (1990, p. 93). Trois formules moléculaires d'un thiol, une neutre et deux chargées, sont présentées aux étudiants. On rencontre ces cas dans les cours de chimie organique lorsqu'on étudie le caractère nucléophile des thiols en milieu acide ou à l'inverse leur acidité en milieu fortement basique. L'objectif de cette question est d'évaluer si les étudiants sont capables de décrire puis de représenter ces formules en utilisant le formalisme de Lewis (doublets liants, non liants et lacunes électroniques). La deuxième question est extraite du travail de Barker et Millar (2000) et a été utilisée également par Cokelez et Dumon (2005) pour une étude de la description des liaisons simples et doubles par les élèves du secondaire. Nous avons proposé dans notre cas, une liaison triple en plus. Son objectif est d'évaluer comment les étudiants décrivent les différentes liaisons figurant dans les représentations de Lewis de molécules courantes (alcane, alcène et alcyne) : utilisent-ils le formalisme de Lewis, comme cela leur est demandé ou des concepts appartenant à d'autres modèles ?

Présentation des activités

La première tâche proposée aux étudiants a pour objectif d'analyser à quels éléments du registre du modèle de Lewis ayant été enseignés durant leur scolarité (cf. liste en fin de chapitre) les étudiants se réfèrent préférentiellement. La deuxième tâche consiste en la construction de structures de Lewis de molécules chargées ou d'ions en faisant apparaître les doublets liants, non liants et les éventuelles lacunes électroniques. Elle est à mettre en relation étroite avec la deuxième partie de la première question du questionnaire. Dans cette mise en pratique du modèle de Lewis les étudiants sont sensés mobiliser les connaissances acquises antérieurement.

2. Analyse des résultats relatifs aux structures de Lewis

2.1. Analyse des échanges entre étudiants au cours de la première activité

Au cours de la première activité la question suivante est posée aux étudiants : "*Les structures de Lewis se déduisent grâce à des règles simples : citez-les*".

De l'analyse des échanges il résulte que les différents groupes ont des difficultés à comprendre la tâche qui leur est proposée. Tous ont recours à une demande de précision auprès de l'enseignant avant de commencer leur réflexion. Ce qui semble leur poser problème c'est l'ancienneté du savoir enseigné (exemple du groupe 4 : "*Le modèle de Lewis / on a vu ça en chimie générale / durant le tronc commun/ vous vous souvenez ?*") qui conduit à un certain oubli des éléments du modèle (exemple du groupe 5 : "*Les structures de Lewis, on s'en souvient un peu, mais les étapes on n'a pas vu ça*") et à la difficulté de répondre à la question de façon générale (exemple du groupe 2 : "*Oui mais on ne connaît pas les atomes dont il s'agit (?)*". Certains (Groupes 1, 4, et 5) essaient de contourner cette difficulté en ayant recours à des exemples simples et familiers (HCl, méthanol ou CH₄).

Dans le tableau 4 ont été reportés les éléments du modèle mobilisés par les différents groupes. Le faible nombre d'éléments du modèle qui émerge des échanges entre les étudiants (entre 3 et 8) confirme qu'ils n'ont pas une idée très précise de la procédure à suivre pour l'établissement des structures de Lewis.

Tableau 4 : Les éléments du modèle mobilisés par les différents groupes d'étudiants

Eléments du modèle de Lewis cités	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5
LC.S-1				X	
LC.S-2	X				X
DO.S-1	X			X	X
DO.S-2	X			X	X
DL.S-1		X			
SEA.U-3	X	X	X		X
SEA.U-4	X				
SL.S-1				X	
SL.S-2	X	X	X	X	X
SL.U-4	X	X	X	X	X
SEM.S-1	X				X

Ce sont les éléments les plus courants du registre du modèle auxquels se réfèrent tous les étudiants: le respect de la règle de l'octet ou du duet (SL.S-2) et la configuration électronique des atomes (SL.U-4). Si la répartition des électrons dans les orbitales s, p, et d (SEA.U-3) est bien envisagée par quatre groupes d'étudiants, la nécessité de connaître le numéro atomique de l'élément n'apparaît de façon explicite que dans les échanges des groupes 1 et 3. Cependant elle est finalement rejetée par le groupe 3 et seul les étudiants du groupe 1 arrivent, sur l'exemple particulier de HCl, à déterminer le nombre d'électrons de la couche de valence en prenant en compte les électrons des orbitales atomiques de nombre quantique principal n le plus élevé (SEA.U-4), et à en déduire la structure en duet de l'hydrogène et celle en octet du

chlore (DO.S-1 et 2). La détermination de cette structure en duet et en octet des atomes dans le cas d'exemples particuliers (le méthanol pour le groupe 4 et CH₄ pour le groupe 5) est également réalisée par les deux groupes sans référence à la structure électronique des atomes mais simplement à partir d'un raisonnement prenant en compte les liaisons et, pour le groupe 4, en se remémorant l'existence de doublets non liants sur l'oxygène.

La référence à la notion de liaison apparaît dans tous les groupes, avec une fréquence plus ou moins grande (de 1 à 5 occurrences). Cependant le fait que cette liaison soit une liaison covalente (LC.S-1) n'est indiqué de façon explicite que par un étudiant du groupe 4 ; qu'une liaison correspondent à un doublet liant (DL.S-1) par un étudiant du groupe 2 et que ce doublet correspondent à la mise en commun d'un électron par chaque atome (LC.S-2) par un étudiant du groupe 5.

Pour quatre groupes d'étudiants (G1, 2, 3 et 4), pour établir la structure de Lewis il faut connaître la valence de tous les atomes. Mais il semble que le sens à attribuer à ce terme ne soit pas très clair, comme le montrent les exemples d'interventions d'étudiants suivants (le changement de locuteur est signalé par le signe /) : "*la valence c'est la couche externe*" (G1) ; "*La valence ? Tu veux dire le nombre d'électrons célibataires / Electrons célibataires ... heu... je veux dire le nombre de liaisons*" (G2) ; "*la valence c'est la couche externe / Oui, le nombre d'électrons de la couche externe / Ouais ... le nombre de liaisons ... heu ... autour de chaque atome*" (G3) ; "*La valence ... mais ça c'est connue depuis le secondaire ... tu as l'hydrogène et les halogènes qui font, un ; l'oxygène, deux ; l'azote, trois ; le carbone, quatre ; etc.*" (G4). Donc, suivant les intervenants, la valence est associée, soit à la couche de valence, soit aux nombres d'électrons (célibataires : voir commentaire plus loin), soit au nombre de liaisons autour de chaque atome, soit à une variable caractéristique des atomes.

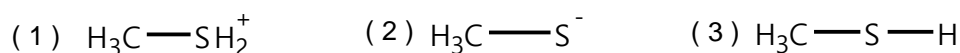
Dans les discussions des groupes 1, 2, 3 et 5 apparaît la nécessité de connaître le nombre d'électrons de la couche externe. Cependant, la mise en relation de la connaissance du nombre d'électrons de valence avec le nombre de doublets liants et non liants apparaît peu. Un seul groupe (G4) évoque la représentation d'une molécule en utilisant le modèle de Lewis avec les doublets liants et non liants autour des atomes qui la constituent (SL.S-1) et deux autres groupes (G1 et G5) mentionnent la répartition des électrons des couches externes des atomes en doublets liants et non liants (SEM.S-1). Enfin, la règle permettant de déterminer le nombre de doublets après avoir déterminé le nombre d'électrons de valence (RSL.U-2) émerge de la discussion pour les groupes 2 et 5. Il semble de plus, comme le montre cet extrait de la discussion dans le groupe 2, "*compter tout les électrons de valence / les électrons*

célibataires / il y a plusieurs choses à la foi ... électrons de valence, électrons célibataires, électrons de la couche externe. Est ce qu'il y a une différence ?", que les étudiants rencontrent des problèmes de vocabulaire. Ils hésitent à considérer que les expressions électrons périphériques, électrons de la couche externe, électrons de valence correspondent en fait à la même chose ; certains parlent (G2, G3, G5) d'électrons célibataires, semble-t-il dans le sens d'un électron susceptible d'être mis en commun pour former une liaison : *"Il me semble qu'il y a une relation entre ... euh ... le nombre de liaisons et les électrons célibataires. Comme la liaison... / C'est évident, chaque électrons donne une liaison / électrons de valence et on construit les liaisons... je veux dire ... euh ... enfin ... à partir des électrons célibataires"* (G5). Pour certains étudiants le nombre d'électrons de valence semble donc identique au nombre de liaisons, et ils n'envisagent pas l'existence de doublets liants et non liants. C'est ce qui ressort de différents autres échanges entre étudiants : *"La couche de valence, c'est le nombre de liaison ... non ?"* (G5, voir également les citations des groupes G2 et G3 ci-dessus).

En conclusion, il ressort de l'analyse de l'activité des étudiants durant la réalisation de cette première tâche qu'ils rencontrent de réelles difficultés à se souvenir de la procédure à suivre pour représenter une molécule en utilisant le modèle de Lewis. Si le respect de la règle du duet et de l'octet est présent dans l'esprit de tous les étudiants, accompagné de la référence à la structure électronique des atomes, c'est la façon de mettre en relation ces deux composantes qui pose problème.

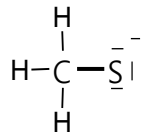
2.2. Analyse des résultats concernant la première question du questionnaire

Q.1. *"Décrire en dénombrant dans les structures suivantes, les doublets liants (dl), les doublets non liants (dnl) et les éventuelles cases vides (cv), puis représenter ces structures selon le modèle de Lewis ($Z_S = 16$)."*



La question comporte une formule neutre et deux formules chargées. Le choix du soufre est dicté par l'analogie périodique qu'il présente avec l'oxygène (mais 3^e période). Le fait que les thiols ne soient pas aussi "familiers" que les alcools (objets d'enseignement) pour les étudiants peut conduire à des difficultés dans la description.

Une analyse a priori de la résolution de la tâche pour les différentes formules (Tableau 5) a été réalisée en appliquant une procédure reposant sur quatre étapes successives, chaque étape

CH ₃ -S ⁻			
C, 4 électrons de valence ; S, 6 électrons de valence et 3 H, donc 3 électrons. La charge - conduit à ajouter 1 électron : il y a donc (13+1) électrons à répartir	Les 14 électrons sont à répartir en 7 doublets (liants puis non liants)	Par rapport à CH ₃ SH, lors de la rupture hétérolytique de la liaison S - H, le doublet liant devient doublet non liant sur l'atome de soufre. Donc présence d'un doublet liant et de 3 doublets non liants autour du soufre. Donc globalement : 4 dl et 3 dnl	Le soufre prend le doublet mis en commun initialement et se charge négativement. 

Les résultats sont regroupés dans le tableau 6. Y figurent les pourcentages de réponses attendues pour chaque formule et pour l'ensemble ainsi que les pourcentages de réponses incorrectes et de non réponses (N.R.).

Ces résultats montrent que le taux de réponses attendues est meilleur, pour les deux échantillons, pour la molécule neutre (90%) et (95%) que pour les molécules chargées positivement (71% et 76%) ou négativement (73% et 82%). On observe que ces taux diffèrent

Tableau 6 : Description de la structure électronique des molécules

Niveaux	réponses attendues (%)				réponses incorrectes (%)				N.R. (%)			
	Formule (1)	Formule (2)	Formule (3)	Aux 3 formules	Formule (1)	Formule (2)	Formule (3)	Au moins une des 3 formules	Formule (1)	Formule (2)	Formule (3)	Au moins une des 3 formules
3 ^e année	71	73	90	68	28	27	24	22	9	10	2	10
4 ^e année	76	82	95	71	35	34	31	24	3	2	1	5

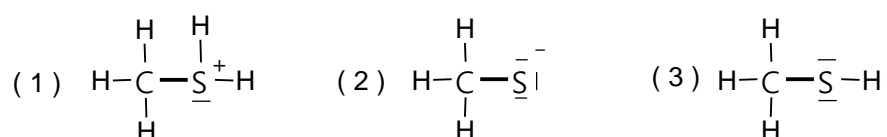
légèrement entre les deux niveaux et sont meilleurs chez les étudiants de quatrième année option chimie. Il semble que l'effet de familiarisation avec les structures organiques a joué positivement, en faveur de ces derniers. On constate d'autre part qu'un peu plus des 2/3 des étudiants des deux niveaux donnent les réponses attendues pour les 3 formules (1+2+3) et qu'ils sont un peu moins du quart à donner des réponses incorrectes pour au moins une des trois formules. Les taux de non réponses dans les deux niveaux sont faibles.

On peut en déduire que la description du passage de l'état de molécule neutre à l'état ion chargé, qui caractérise la liaison S-H en termes de rupture (3 → 2) ou de formation (3 → 1) dans ces différentes structures, en utilisant le formalisme de Lewis, n'est pas maîtrisée par un nombre non négligeable d'étudiants.

De l'analyse de la nature des réponses incorrectes (0 dnl ; 6 dl ; 1 cv) pour les structures (1) et (2 dnl ; 4 dl ; 0 cv) pour la structure (2) on peut faire des hypothèses sur la nature du raisonnement mis en œuvre (à confirmer lors de l'analyse des échanges entre étudiants lors de l'activité 2). En effet l'omission d'un doublet non liant (dnl) dans la formule (1) semble due à la présence d'une charge (+) caractéristique d'une orbitale vide, induite par la perte d'un doublet électronique, alors que la non prise en compte du troisième doublet non liant dans le cas de la formule (2) serait due à la charge formelle négative du soufre considérée comme doublet libre. Apparaît ainsi une confusion entre la nature de la charge (positive ou négative), induite après formation ou rupture hétéro-lytique d'une liaison covalente, et l'existence possible d'une orbitale vide ou d'un doublet libre. Ces ambiguïtés peuvent être attribuées à la non mobilisation des éléments RSL.U-1 ; SL.S-2 ; LC.U-4 ; RH.U-1 à 4 du registre du modèle dans le cas particulier du soufre. Cela confirme que le cas des thiols, moins familiers que les alcools pour les étudiants, conduit à certaines difficultés dans la description des structures de Lewis.

Représentation

La réponse complète attendue est la suivante:



Les résultats sont regroupés dans le tableau 7. Y figurent les pourcentages de réponses attendues pour chaque formule et pour l'ensemble ainsi que les pourcentages de réponses incorrectes et de non réponses (N.R.).

Tableau 7 : Représentation de Lewis d'entités neutres et chargées

Niveaux	Réponses attendues (%)				Réponses incorrectes (%)				N.R (%)			
	1	2	3	Aux 3 formules	1	2	3	Au moins une des 3 formules	1	2	3	Au moins une des 3 formules
3 ^o année	54	52	61	47	47	48	45	43	9	10	2	10
4 ^o année	53	48	59	45	53	54	51	50	3	2	1	5

La représentation de la structure de Lewis de molécules neutres ou chargées semble plus délicate que leur description. En effet, moins de la moitié des étudiants des deux niveaux donne une représentation correcte pour les trois formules proposées, avec toujours un meilleur taux de réponses correctes pour la molécule neutre que pour les molécules chargées.

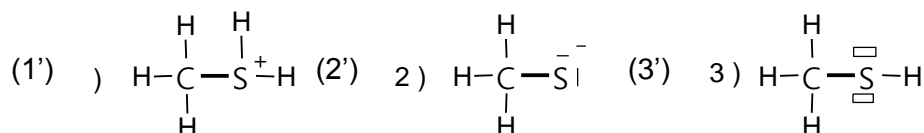
Dans le tableau 8 on été reportées les pourcentages de représentations correctes données par les étudiants ayant correctement décrit les différentes formules.

Tableau 8 : Cohérence description - représentation

Niveaux	réponses attendues à description et représentation (%)			
	(1)	(2)	(3)	Aux 3 formules
3 ^o année	54	50	60	49
4 ^o année	53	45	58	45

On notera que le passage de la description à la représentation des structures de Lewis semble poser quelques difficultés à certains de ces étudiants puisque seulement un peu moins de la moitié d'entre eux fait correctement correspondre une représentation correcte à une description correcte. Inversement, des étudiants n'ayant pas donné une description correcte fournissent une représentation de Lewis correcte des 3 formules (15% des étudiants ayant répondu en 3^{ème} année et 13% en 4^{ème} année)

Analyse des représentations incorrectes



L'analyse des représentations incorrectes établies par ceux qui ont donné la réponse attendue pour la description montre que les étudiants omettent de faire figurer le doublet non liant (dnl) sur le soufre en (1') et en (2'), alors qu'ils l'avaient dénombré auparavant dans la description. Dans le cas de la formule (3'), certains remplacent les deux doublets du soufre par un ou deux petits rectangles (symboles de lacunes électroniques ou "cases vides"). L'analyse des échanges entre les étudiants lors de la deuxième activité proposée devrait nous éclairer sur les raisonnements mis en œuvre par les étudiants pour aboutir à ces représentations.

Descriptions et représentations

Sur la totalité des étudiants testés (275 en 3^{ème} année et 105 en 4^{ème} année) ils ne sont qu'un tiers (94 en 3^{ème} année et 34 en 4^{ème} année) à pouvoir décrire et représenter correctement les trois formules à l'aide du modèle de Lewis. Il apparait donc que la majorité des étudiants des deux niveaux rencontre des difficultés pour modéliser aussi bien des molécules chargées que neutres en utilisant le formalisme de Lewis. Ils ont du mal à imaginer et à mettre en relation, d'une part l'origine du doublet liant (dl) et la charge formelle induite dans la formule (1), où

l'on constate la formation d'une liaison dative avec apparition d'une charge (+), d'autre part le doublet non liant (dnl) et la charge formelle (-) induite dans la formule (2).

La rupture de la liaison covalente génère des charges (+) ou (-) qui sont identifiées à une lacune électronique (formule 1') ou à un doublet libre (formule 2'). Leur non maîtrise de la valence (lorsqu'il s'agit d'imaginer la formation d'une liaison covalente) semble visible à travers les représentations incorrectes de la formule (3').

2.3. Analyse des échanges entre étudiants au cours de l'activité 2

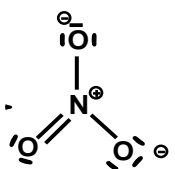
Au cours de la deuxième activité (durée approximative 15mn) la question suivante est posée aux étudiants: "*Soit les formules suivantes : 1) $CH_3SH_2^+$; 2) CH_3S^- ; 3) BH_4^- ; 4) NO_3^- . Ecrire les structures de Lewis de ces composés.*

On donne : $Z_B = 5$, $Z_C = 6$, $Z_N = 7$, $Z_O = 8$, $Z_S = 16$.

Chaque groupe de cinq étudiants devait réfléchir à l'écriture d'une formule de Lewis.

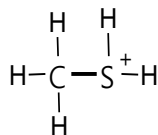
L'analyse a priori déjà réalisée pour la représentation des formules 1 et 2 doit être complétée pour les formules 3 et 4 (Tableau 9).

Tableau 9 : Analyse a priori de la résolution de la tâche pour les formules 3 et 4

	BH_4^-	NO_3^-
Nombre total d'électrons de valence	B : $1s^2, 2s^2, 2p^1$, soit 3 électrons de valence ; H : $1s^1$, soit pour les 4 hydrogènes, 4 électrons. Il y a donc (7+1) électrons à répartir	3O : 3×6 , soit 18 électrons de valence 1 N : 1×5 , soit 5 électrons de valence Il y a donc (23+1) électrons à répartir
Nombre de doublets à répartir	Les 8 électrons se répartissent en 4 doublets	Il y a donc 12 doublets à répartir (liants puis non liants)
Distribution des doublets liants et non liants	Existence d'une lacune électronique pour le bore. Ici le bore reçoit un doublet dans sa lacune. Il est «accepteur» L'ion hydrure H^- fournit le doublet. Il est «donneur»	La valence normale de l'azote est de 3 (+ un doublet liant), celle de l'oxygène est de 2 (+ 2 doublets non liants). N et O appartiennent à la deuxième période, la règle de l'octet doit être respectée et N peut être entouré de 4 liaisons au maximum (dont 1 liaison dative $N \rightarrow O$). Une répartition possible des 12 doublets est la suivante :
Charges formelles	La charge négative a pour origine un excédent électronique (-1) sur l'accepteur (d'où B^-).	 <p>D'où une charge globale négative pour l'ion $[NO_3]^-$</p>

Groupe 1 : Représentation de la formule $CH_3SH_2^+$

En partant de l'idée que *"La structure de Lewis, c'est en fait ... montrer les liaisons"*, c'est directement par la représentation des liaisons entre atomes qu'un étudiant commence à écrire la formule développée avec 3 doublets liants et une charge (+) sur le soufre,

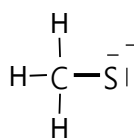


sans avoir recours, de façon implicite ou explicite, à des éléments du modèle. La charge + est interprétée par l'étudiant Y en disant : *"pour le soufre qui porte la charge (+) / il lui manque des électrons"*. Point de vue approuvé par l'étudiant X.

Ce n'est que suite aux interventions de l'enseignant relatives au respect de la valence des éléments et au décompte des électrons qu'apparaissent dans les échanges les premiers éléments du modèle : le respect de la règle de l'octet (SL.S-2) et le décompte du nombre total d'électrons de valence (SL.U-4, SEA.U-3). Par contre la règle RSL.U-1 associant à la charge une perte ou un gain d'électrons n'est pas mobilisée. Il en résulte, en plus de l'existence de 7 doublets à répartir dans la molécule (RSL.U-2), l'existence d'un électron supplémentaire. Le défaut d'électrons du soufre (et donc la charge +) est alors expliqué par : *"Le départ de ce dernier laisse une charge (+)"*. Ensuite, alors que la prise en compte de la valence 4 du carbone conduit bien à l'existence de 4 doublets liants autour du carbone (3 avec H et 1 avec S), les considérations relatives au soufre sont plus hasardeuses : *"pour le soufre par contre/, il possède 2 doublets non liant et 2 électrons célibataires. Je pense qu'il peut, en effet, former deux liaisons... heu ...datives avec 2 H⁺ et une liaison covalente avec le carbone. Mais comme il y a une charge (+) ... ça veut dire qu'il y a perte d'un électron célibataire avec apparition d'une case vide ... c'est pourquoi la règle de l'octet ne peut être respecté dans ce cas"*. Elles conduisent à l'omission d'un doublet non liant (dnl) dans la représentation de Lewis de CH₃SH₂⁺ (trois doublets au lieu de quatre autour du soufre) par suite de la perte de ce doublet électronique conduisant à l'apparition d'une "case vide" et de la charge (+). Le respect de la règle de l'octet n'est donc pas une caractéristique de la représentation de Lewis d'un ion moléculaire.

Groupe 2 : Représentation de la formule CH₃S⁺

Un étudiant commence à écrire sur le tableau la structure [CH₃ S]⁺ tout en parlant avec un autre étudiant.



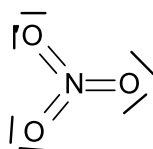
Ce dernier pense à faire le décompte des électrons de valence (SL.U-4, SEA.U-3), soit 13 électrons. Mais la non application de la règle RSL.U-1 associant à la charge (-) le gain d'un électron, conduit à considérer (RS.U-2) l'existence de 6 paires d'électrons plus un électron responsable de la charge (-). Suite à l'intervention de l'enseignant demandant aux étudiants si la règle du duet ou de l'octet est respectée pour tous les atomes, une réponse positive est apportée : *"Tout à fait. Le soufre compte huit électrons externes ; il est entouré de deux doublets libres, un doublet liant plus une charge négative ... ce qui lui fait huit électrons"*. La charge négative est donc assimilée à un doublet libre.

Groupe 3: Représentation de la formule BH_4^-

Pour l'étudiant X de ce groupe, écrire la structure de Lewis c'est montrer tous les doublets des éléments dans la molécule (SL.S-1). Après avoir déterminé la structure électronique de l'atome de bore (SEA.U-3 et 4), la discussion entre les étudiants X et Y débouche sur la conclusion que le bore peut former 3 liaisons en s'associant avec 3H (LC.S-2) mais ils *"ne voient pas d'où sort la quatrième liaison ?"*. L'enseignant essaie de les orienter vers la méthode à suivre en leur suggérant de s'intéresser au nombre de doublets. Ils se remémorent alors la règle (RSL.U-2) : *"Ah / ouais ... trouver le nombre total des électrons de valence de tous les éléments puis les diviser par deux"*. Mais eux non plus n'appliquent pas la règle RSL.U-1, ce qui les conduit à trouver 3 doublets plus un électron célibataire permettant la formation de la 4^{ème} liaison avec H, mais laissant une interrogation sur l'origine de la charge (-).

Groupe 4 : Représentation de la formule NO_3^-

Pour l'étudiant X, représenter la structure de Lewis *"C'est l'écrire sous forme développée"*. L'étudiant Y traduit cette proposition en termes de représentation de doublets liants et non liants (SL.S-1) avec le raisonnement suivant : *"Dans cet ion, si on considère l'atome d'azote comme central ...heu ...il va s'unir à 3 atomes d'oxygènes (atomes latéraux) qui ont deux électrons célibataires et deux doublets libres chacun. Ce qui donne la structure de Lewis suivante"* :



Suite à l'intervention de l'enseignant disant *"il faut juste s'assurer maintenant que ça respecte la règle de construction"*, un début d'application de la règle de construction est envisagé par application des éléments du modèle (SL.U-2) et (RSL.U-2), ce qui les conduit à dire : *"Soit un total de 23 e⁻, donc 11 doublets à répartir et il reste un électron en plus, d'où la charge négative"*. La règle RSL.U-1 n'est toujours pas mobilisée, ce qui conduit à une interrogation sur la position de la charge. L'étudiant Y fait alors l'analogie avec la liaison dative entre N→O dans l'acide nitrique et propose une charge négative sur l'oxygène : *"D'habitude / c'est l'oxygène qui porte la charge (-)... comme dans... heu ...H-NO₃ avec une liaison en flèche"*, analogie que reprend X en proposant une charge (+) sur l'azote : *"La répartition des différents doublets donne une structure en octet. Il y a 12 doublets en tout, mais comme c'est un ion chargé négativement, l'azote doit porter une charge positive pour équilibrer et respecter la règle de l'octet, comme dans H-NO₃ où l'azote donne un doublet à l'un des 3 oxygènes"*. Apparaissent dans ces échanges des considérations qui auraient pu conduire à une distribution de deux charges formelles négatives sur deux oxygènes et une charge formelle positive sur l'azote, mais comme le raisonnement ne repose ni sur une application stricte de la règle RH.U-3, ni sur le respect de la règle de l'octet pour l'azote, la représentation n'est pas remise en cause car, comme l'indique X, *"je pense en fait que tous les éléments semblent entourés de leurs électrons de valence: l'azote (cinq) et les 3 oxygènes (six) chacun"* et la charge (-) correspondrait ainsi à un électron supplémentaire conduisant à la formation du sixième doublet liant entre N et O.

Discussion

Il apparaît que pour les étudiants, représenter une formule par sa structure de Lewis c'est avant tout représenter sa formule développée en faisant figurer les liaisons entre les atomes et en respectant la valence des éléments. La priorité est loin d'être donnée à la représentation de tous les atomes, avec leurs doublets liants et non liants, en respectant, pour tous les atomes de la molécule ainsi représentée la règle de l'octet ou du duet. On constate également que les étudiants n'appliquent pas de procédure systématique de raisonnement pour résoudre la tâche et qu'un faible nombre d'éléments du modèle (tableau 10) sont mobilisés, de façon plus ou moins spontanée selon les groupes.

Tableau-10 : Eléments du modèle de Lewis mobilisés.

Eléments du modèle mobilisés	G1	G2	G3	G4
SL.S-1			X	X
SL.S-2	X*			
SL.U-2				X*
SL.U-4	X*	X		
SEA.U-3	X*	X	X	
SEA.U-4			X	
RSL.U-2	X	X	X*	X*

*X**: Cet élément a été mobilisé après un guidage de l'enseignant

Il en résulte que la représentation correcte attendue n'est donnée par aucun groupe. Si l'on reprend les différentes étapes identifiées lors de l'analyse a priori, les principales difficultés sont les suivantes :

- Détermination du nombre total d'électrons de valence : seuls sont pris en compte dans le calcul les électrons des couches externes des atomes. L'assimilation d'une charge (+) ou d'une charge (-) à un électron à retrancher ou à ajouter au total n'est réalisée par aucun groupe.

- Détermination du nombre de doublets à répartir dans la molécule: l'application de la règle RSL.U-2 conduit à un certain nombre de doublets à répartir accompagnés, dans le cas d'une charge (+) d'un défaut/du départ d'un électron et dans le cas d'une charge (-) d'un électron supplémentaire à qui est attribué la responsabilité de la charge négative ou la possibilité de formation d'une liaison.

- Distribution des doublets liants et non liants : si dans le cas des éléments courants (C, O, H) il n'y a pas de problème, ce n'est pas la même chose pour le soufre, le bore et l'azote. Bien que le principe du respect de la règle de l'octet semble connu, son application aux cas de S et N n'est pas respectée. Pour B, c'est la possibilité de formation d'une liaison dative qui pose problème. Comme il n'est entouré que de 3 électrons de valence, il ne peut former que 3 liaisons.

- Attribution de la charge formelle : on peut se demander si la notion de charge formelle possède un sens pour ces étudiants. En effet ce sont des charges réelles qui sont envisagées. Une charge positive est attribuée à un défaut d'électron, pouvant être assimilé à une lacune électronique et justifier ainsi le non respect de la règle de l'octet ; une charge négative à un électron supplémentaire, pouvant être assimilé à un doublet libre et expliquer ainsi le respect de la règle de l'octet.

Toutes ces incohérences dans la description et la représentation des structures de Lewis confirment les hypothèses explicatives introduites lors de l'analyse des réponses au questionnaire. Elles semblent dues à l'incompréhension par certains étudiants du concept de liaison en termes de mise en commun d'un doublet électronique et de son "devenir" lors de la rupture ou de la formation de cette liaison.

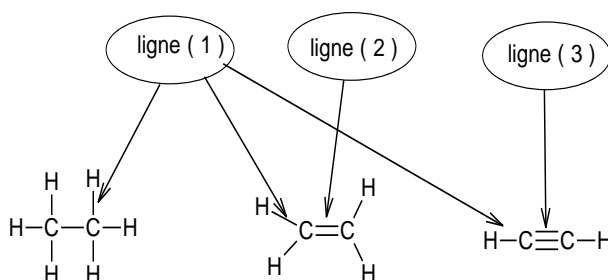
2.4. Conclusion relative à la maîtrise du modèle de Lewis

De l'analyse des réponses au questionnaire et du comportement des étudiants durant la réalisation des activités, il apparaît que les futurs enseignants rencontrent des difficultés pour mettre en œuvre une procédure systématique de raisonnement pour représenter un édifice covalent selon le formalisme de Lewis : difficulté à mettre en relation la charge formelle d'une entité chimique résultant de la rupture hétérolytique d'une liaison covalente ou de la formation d'une liaison dative avec le nombre total d'électrons de valence ; difficulté à répartir ces électrons en doublets liants et non liants en respectant la règle de l'octet ou du duet pour tous les atomes constituant une entité chimique.

L'origine de ces difficultés peut être attribuée à l'oubli de nombreux éléments du modèle de Lewis ayant été enseignés compte tenu de l'ancienneté du savoir appris. La conception selon laquelle la charge formelle positive est attribuée une perte d'électron et la charge négative à un gain d'électron de l'atome qui la porte a été identifiée.

3. Analyse des réponses relatives à la description des liaisons

Q.2. "Décrire ce que représentent précisément les lignes 1,2 et 3 en termes de mise en commun d'électrons selon le modèle de Lewis dans le schéma suivant".



Les réponses complètes attendues sont les suivantes : La ligne 1 représente une liaison covalente simple qui est assurée par un doublet d'électrons (doublet liant). Chacun des deux atomes (C et H) fournit un des électrons de sa couche externe occupant seul une case quantique (mise en commun de deux électrons). La ligne 2 représente une liaison double (deux doublets liants) dans laquelle deux doublets d'électrons se partagent entre deux atomes de

carbone (mise en commun de quatre électrons). La ligne 3 représente une triple liaison (trois doublets liants) dans laquelle trois doublets d'électrons se partagent entre deux atomes de carbone (mise en commun de six électrons).

3.1. Catégorisation des réponses et analyse

Les réponses des étudiants ont été regroupées dans différentes catégories en fonction des mots clés qui apparaissent dans les descriptions. Pour une ligne donnée, plusieurs mots clés peuvent apparaître. La nature des catégories et leur pourcentage d'apparition sont indiqués dans les figures relatives à la description des différentes lignes. Les pourcentages sont calculés par rapport au nombre total d'étudiants testés.

Description de la ligne 1 (Figure 28)

En se référant à la fréquence d'apparition des différents mots clés figurant dans les descriptions des étudiants, la liaison C–H est une simple liaison (58% et 59% de citations) correspondant à un doublet liant (49% et 50%); c'est une liaison σ (25% et 32%) covalente (24% et 27%) ; elle fait parfois intervenir l'état d'hybridation du carbone (sp^3 pour D1 ; sp^3 , sp^2 ou sp pour C1) ; enfin certains (9% et 11%) la dénomment liaison hydrogène (E1).

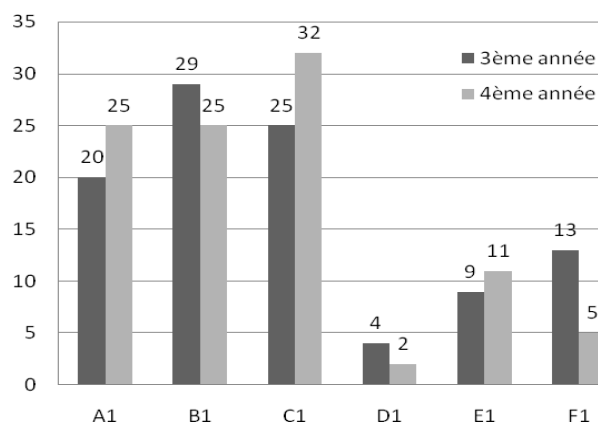


Figure 28 : Fréquences d'apparition des mots clés pour la ligne 1 : A1- Liaison covalente / doublet liant ; B1 – Liaison simple /doublet liant ; C1 – Liaison simple / σ (sp^2 ou sp) ; D1 – Liaison covalente simple C–H / sp^3 ; E1- Liaison hydrogène; F1 – Autres / non-réponse.

On remarque que la mise en commun d'électrons n'est mentionnée par aucun étudiant, qu'environ 50% des étudiants des deux niveaux font intervenir dans la description

uniquement des éléments du modèle de Lewis (catégories A1 + B1), conformément à la question posée pour les trois molécules, et qu'ils ne sont qu'environ $\frac{1}{4}$ à parler de liaison covalente.

Un tiers des étudiants utilisent des formulations faisant intervenir des éléments du modèle quantique (C1 + D1) : liaison σ ou/et états d'hybridation du carbone. Par exemples, dans le cas de l'éthane "*c'est une liaison simple (σ) obtenue par un recouvrement C_{sp^3} et H*" (C1 : 22% et 24%) ou "*c'est une liaison covalente simple (en la schématisant par C-H) obtenue par un recouvrement C_{sp^3} et H*" (D1 : 4% et 2%). Dans le cas de l'éthylène et de l'acétylène "*c'est une liaison simple (σ) obtenue par un recouvrement axial entre C_{sp^2} ou C_{sp} d'un côté et H de l'autre*" (C1 : 6% et 20%).

Il convient de signaler une certaine variabilité de description pour la ligne 1 entre les trois molécules. C'est uniquement dans le cas de l'éthane que le concept de covalence est utilisé (que la liaison corresponde à un doublet liant ou qu'elle soit simple, σ ou résultant du recouvrement C_{sp^3}/H). Le recours au recouvrement des orbitales est par contre peu utilisé dans le cas de l'éthane (4% et 2% : C_{sp^3}/H) et beaucoup plus pour l'éthylène et l'acétylène (16% et 20% C_{sp^2}/H ou C_{sp}/H). Enfin ce n'est que dans le cas de l'acétylène que la ligne est décrite comme étant une liaison hydrogène. Est-ce à dire que certains étudiants réservent la dénomination de liaison covalente pour une liaison (C-H) dans une molécule saturée et considèrent que la liaison est de nature différente dans les molécules insaturées (=C-H ou \equiv C-H) en ayant recours à d'autres formulations pour la représenter ?

En ce qui concerne les descriptions faisant intervenir des éléments du modèle quantique, qui ne respectent pas l'énoncé de la question, elles semblent résulter de l'enseignement reçu durant les études universitaires. En effet, la liaison covalente, bien que modélisée dans un premier temps à l'aide du modèle de Lewis, est ensuite décrite en termes de "recouvrement d'orbitales" conduisant à la formation de liaisons σ ou π et l'enseignement du module de chimie organique qui leur est dispensé en 3^{ème} et 4^{ème} année utilise largement ces concepts (OA, OM, recouvrement, hybridation) dans l'interprétation de la réactivité des composés organiques. Il n'est donc pas étonnant que certains étudiants s'y réfèrent spontanément en montrant ainsi leur préférence pour un modèle qui leur paraît scientifiquement plus évolué. La notion de mise en commun d'électrons conduisant à la formation d'une liaison covalente est alors oubliée, à moins que pour les étudiants cela soit implicitement contenu dans les notions de recouvrement ou de liaisons σ ou π ? Quoi qu'il en

soit, l'utilisation de ces notions, en compétition avec celles de Lewis, est dans ce cas inappropriée et laisse supposer une certaine confusion entre les deux modèles, ce qui correspond à un modèle mixte (Lewis /quantique).

L'utilisation de la dénomination "liaison hydrogène" pour une liaison C–H par certains élèves (environ 10%) a déjà été relevée par d'autres auteurs (Henderleiter et al., 2001; Taber, 2001 ; Cokelz & Dumon, 2005). Soit elle résulte de la non maîtrise de la différence entre la liaison covalente «intramoléculaire» et la liaison hydrogène «intermoléculaire» (Tan & Treagust, 1999 ; Taber, 2001), soit d'une interprétation erronée de la formation de la liaison covalente C–H, comme le montre la justification donnée par un élève dans l'étude de Cokelz et Dumon (2005) : "C'est la mise en commun d'un atome d'hydrogène avec un atome de carbone".

Description de la ligne 2 (Figure 29)

La fréquence d'apparition des mots clés dans les descriptions indique que la ligne (C=C) représente une liaison double (56% et 52% des citations), résultant de l'existence d'une liaison σ et d'une liaison π entre les deux atomes (44% et 52%) ou de deux doublets liants (15% et 21%).

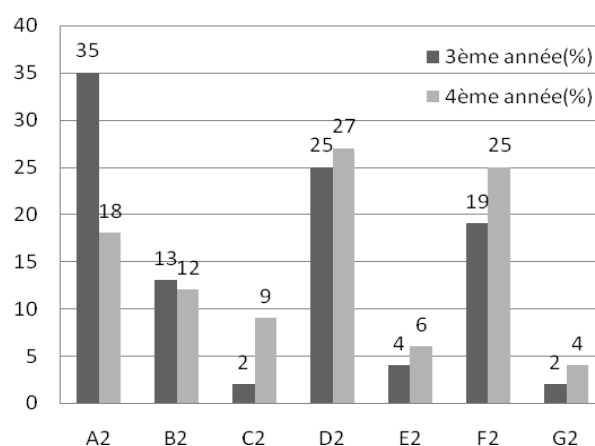


Figure 29 : Fréquences d'apparition des mots clés pour la ligne 2 : A2–Liaison double ; B2– Deux doublets liants ; C2– Liaison double/deux doublets ; D2– Liaisons $\sigma + \pi$; E2– Doublet sp^2 ; F2– Liaison double/ $\sigma + \pi$; G2– Autres/non-réponse.

Il convient de remarquer que contrairement à la ligne 1 (liaison C–H), le terme de liaison covalente n'apparaît plus dans les descriptions. Cela semblerait indiquer que pour les

étudiants il existe une différence de signification entre la liaison covalente, celle qui est représentée par un seul trait, et la double liaison qui ne serait pas covalente puisqu'elle correspond à des liaisons σ et π ou à des doublets de liaison. L'hypothèse faite par Cokelez et Dumon (2005) est que la dénomination liaison covalente serait alors réservée à la mise en commun par chaque atome d'un électron, c'est à dire à la définition qui leur a été donnée.

La deuxième constatation est que le pourcentage de descriptions utilisant uniquement les éléments du modèle de Lewis (B2 + C2) a grandement diminué par rapport à la liaison C–H (d'environ 50% à 15/21 %) au profit des descriptions faisant intervenir les éléments du modèle quantique (D2 + E2+ F2) : liaison σ ou π et états d'hybridation du carbone (de moins d'un tiers à 48% et 58%). Par exemple, l'un des étudiants écrit "la ligne 2 représente une double liaison qui est la somme d'une ($\sigma + \pi$) obtenue par recouvrement axial et latéral de deux OA", d'autres utilise l'expression ambiguë "doublet sp^2 ", associée parfois à l'état d'hybridation du carbone : "La ligne 2, représente un doublet sp^2 joignant deux carbonnes hybridés sp^2 ". Le recours important à l'emploi des termes σ , π , hybridation en voulant décrire des liaisons multiples selon Lewis, renforce la remarque précédente quand à l'amalgame que font les étudiants dans l'utilisation des modèles. Mais on peut également faire l'hypothèse que ce recours à des éléments du modèle quantique résulte de l'enseignement reçu. En effet les deux liaisons, figurées par un même trait, n'ayant pas des comportements équivalents du point de vue de la réactivité, sont différenciées en liaison σ et liaison π dans les enseignements dispensés en chimie organique.

Description de la ligne 3 (Figure 30)

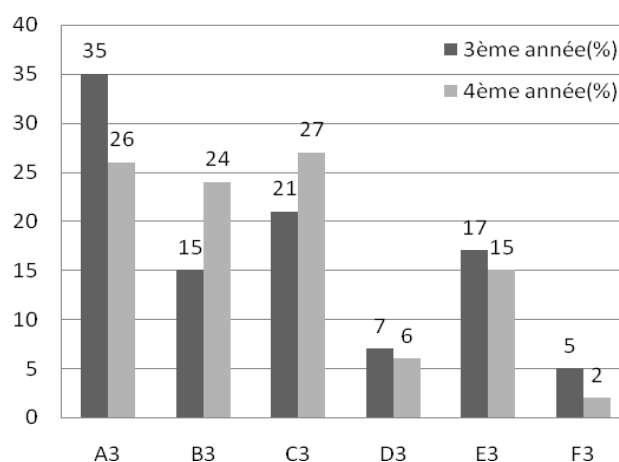


Figure 30 : Fréquences d'apparition des mots clés pour la ligne 3: A3 – Liaison triple ; B3- Trois doublets liants ; C3 – $\sigma + 2\pi$; D3 - Triplet sp ; E3 - Liaison triple / $\sigma + 2\pi$; F3 – Autres / non-réponse.

La fréquence d'apparition des mots clés dans les descriptions indique que la ligne ($C \equiv C$) représente une liaison triple (52% et 41% des citations), résultant de l'existence d'une liaison σ et de deux liaisons π entre les deux atomes (38% et 42%) ou de trois doublets liants (15% et 24%) ou d'un triplet sp (7 et 6%) associé à l'hybridation : "*La ligne 3, représente un triplet sp entre les deux carbones de l'acétylène hybridés sp*". Comme pour la double liaison, un pourcentage important des interprétations, dans les deux niveaux (45% et 48%), utilise des éléments du modèle quantique dans la description de la triple liaison. Par exemple, "*la ligne 3 c'est la somme de trois liaisons ($\sigma + 2\pi$) obtenues par recouvrements axial et latéral*". Ces taux élevés semblent montrer à quel point les étudiants sont imprégnés par ces concepts, comparativement à ceux de Lewis.

3.2. Discussion

Alors qu'environ 50% des étudiants utilisent les concepts de simple, double ou triple liaison pour différencier les trois lignes, seule la simple liaison est décrite, par environ le 1/4 des étudiants, en utilisant le qualificatif de covalente et c'est seulement pour la simple liaison que le concept de doublet liant du modèle de Lewis est utilisé par environ la moitié des étudiants. Il semble donc que pour les étudiants une liaison covalente ne peut être représentée que par un seul trait représentatif d'un doublet liant. Pour les liaisons multiples il en va autrement, elles sont majoritairement décrites en utilisant des éléments du modèle quantique (σ , π , recouvrement, hybridation sp^2 et sp). On remarque de plus que la mise en commun d'électrons n'est jamais mentionnée par les étudiants contrairement à ce qui a été observé pour des élèves de lycées (Barker & Millar, 2000 ; Cokelz & Dumon, 2005). Peut-être est-ce dû à la formulation de la question qui mentionne explicitement la mise en commun d'électrons ? Les étudiants se contenteraient alors de décrire implicitement cette mise en commun en termes de liaisons σ et π ou de doublets liants. Mais cela peut également s'interpréter en considérant que les descriptions données en termes de liaisons σ et π ou de doublets liants correspondent implicitement pour les étudiants à une mise en commun d'électrons.

Le recours important à l'emploi des termes relevant du modèle quantique montre que les étudiants n'hésitent pas à intégrer des éléments d'un modèle dans une description demandée dans le cadre d'un autre modèle. En dehors du fait que la distinction claire entre les éléments

des deux modèles n'est pas souvent réalisée par les enseignants, on peut faire l'hypothèse que les étudiants préfèrent utiliser, pour différencier les différents traits de liaison, un modèle nouveau plus performant au modèle plus ancien.

L'emploi des termes "doublet sp^2 " et "triplet sp " pour décrire une double ou une triple liaison mérite discussion. Les termes doublet et triplet sont introduits lors de l'enseignement du modèle de Lewis ; pour une double ou une triple liaison, seule la liaison σ résulte du recouvrement axial des orbitales hybrides sp^2 ou sp de l'atome de carbone. Apparaît ainsi, non seulement un modèle mixte mélangeant des éléments des différents modèles, mais également une confusion entre les concepts des liaisons multiples qui ne sont pas de même nature $\{(\sigma + \pi)$ et $(\sigma + 2\pi)\}$ et de l'hybridation. Cette confusion pourrait s'expliquer par le fait que les termes σ et π sont déjà introduits de façon inappropriée par les enseignants lorsqu'ils enseignent le modèle de Lewis. Zoller (1990) avait déjà souligné les ambiguïtés des étudiants quand à la nature de la simple et double liaison quand il s'agit de décrire leur comportement respectif vis-à-vis de la réactivité chimique.

4. Conclusion

L'analyse des réponses à la première question du questionnaire semble montrer que les savoirs procéduraux nécessaires pour dénombrer dans une structure covalente les doublets liants, les doublets non liants et les éventuelles lacunes électroniques sont maîtrisés par la majorité des étudiants. Cependant, ce sont seulement quelques éléments les plus courants du registre du modèle de Lewis auxquels se réfèrent tous les étudiants : le respect de la règle du duet et de l'octet accompagné de la référence à la structure électronique des atomes. Par contre, c'est la façon de mettre en relation ces deux composantes qui pose problème. Bien que les étudiants sachent que pour établir la structure de Lewis, il faut connaître la valence de tous les atomes, la mise en relation de la connaissance du nombre d'électrons de valence avec le nombre de doublets liants et non liants apparaît peu dans les échanges entre étudiants. Le faible nombre d'éléments du modèle mobilisé et le fait que le sens à attribuer au terme de valence n'est pas très clair montre l'incapacité d'un nombre important d'étudiants à situer les concepts du modèle de Lewis aux nœuds d'un réseau de relations cohérent et organisé. Le savoir n'est pas opérant.

Cette affirmation est confirmée par l'observation des échanges entre étudiants lors de la réalisation de la tâche concernant les ions moléculaires. Le respect de la règle de l'octet ne semble pas être une caractéristique de la représentation de Lewis d'un ion moléculaire ; la

charge formelle positive est attribuée une perte d'électron et la charge négative à un gain d'électron de l'atome qui la porte et non au retrait ou à l'ajout d'un électron à l'ensemble des électrons de valence ; la rupture de la liaison covalente génère des charges (+) ou (-) qui sont identifiées à une lacune électronique ou à un doublet libre. Il apparaît qu'un bon nombre d'étudiants rencontre de réelles difficultés à se souvenir de la procédure à suivre pour représenter une molécule en utilisant le modèle de Lewis. Pour eux, il s'agit avant tout de représenter la formule développée de la molécule en faisant figurer les liaisons entre les atomes et en respectant la valence des éléments. Ces étudiants, bien que possédant certains savoirs conceptuels relatifs au modèle de Lewis, se sont construit une « structure de connaissance » alternative pour donner du sens à de tels concepts assimilés sans une véritable compréhension scientifique.

En ce qui concerne la description des différents ordres de liaisons en utilisant le modèle de Lewis, c'est surtout le champ de fonctionnement des concepts du modèle qui pose problème. Nous avons en effet constaté que la mise en commun d'électrons n'est jamais associée aux descriptions en termes de simple, double et triple liaison. De plus, l'utilisation exclusive des qualificatifs de "covalence" et de "doublet liant" pour décrire la liaison simple C – H semble attester une conception selon laquelle seule la simple liaison (σ) peut-être dite covalente. Elle serait alors distincte des liaisons multiples, qui ne serait pas covalente puisqu'elle correspondent à des liaisons ($\sigma + \pi$) ou ($\sigma + 2\pi$). Toutefois, la préférence que les étudiants donnent aux concepts quantiques pour décrire les doubles et triples liaisons peut s'expliquer par le fait qu'ils ont récemment été utilisés en chimie organique dans l'interprétation de la réactivité. Ils ne nécessitent donc pas un effort de mémorisation important.

On peut en conclure que l'intégration du modèle de Lewis par les futurs enseignants est loin d'être réalisée. Pour améliorer cette intégration conceptuelle, caractérisée par une multitude de concepts abstraits, il conviendrait dans un premier temps que les enseignants distinguent clairement dans leurs enseignements les éléments des différents modèles enseignés. L'accent doit être mis beaucoup plus sur le sens à donner au modèle en apportant une explication précise de la nature des concepts mis en jeu. Afin d'éviter que les étudiants ne tombent dans l'apprentissage mécanique et superficiel des modèles, il faudrait d'autre part encourager les étudiants à réfléchir aux liens existant entre les différents concepts et procéder du coup à la distinction entre les différents modèles. . Pour atteindre un tel objectif, Frailich et al. (2007) proposent l'utilisation d'outils de visualisation combinée avec un apprentissage coopératif.

Les éléments du modèle de Lewis introduits dans l'enseignement secondaire (.S) et universitaire (.U)

1 – La liaison covalente

LC.S-1: Dans les molécules organiques les atomes sont liés par des liaisons chimiques appelées, liaisons covalentes.

LC.S-2: Deux atomes liés par une liaison covalente mettent en commun un électron chacun.

LC.S-3: Ces deux électrons mis en commun sont localisés entre les deux atomes et représentés par un trait relayant les symboles des deux atomes.

LC.U-: (Covalence normale et / ou coordinence) La liaison covalente peut être engendrée par deux électrons mis en commun par chacun des deux atomes ou par l'un des deux qui donne le doublet «le donneur» et l'autre qui le reçoit dans sa lacune électronique «l'accepteur».

2- Doublet liant et doublet non liant

DL.S-1 Quand une paire d'électrons constitue une liaison covalente, c'est un doublet liant.

DL.S-2: Un doublet liant est représenté par un trait reliant les deux atomes.

DNL.S-1: Si une paire d'électrons n'est pas partagée entre les deux atomes, c'est un doublet non liant.

DNL.S-2: Un doublet non liant est représenté par un trait à côté du symbole de l'atome.

3 – Règle du duet et de l'octet

DO.S-1: Un atome ou un ion qui a deux électrons sur sa couche externe K a une structure en duet.

DO.S-2: Un atome ou un ion qui a huit électrons sur sa couche externe a une structure en octet.

DO.S-3: Les éléments qui ont une structure électronique en duet ou en octet sont stables.

DO.U- 4: La formation de la liaison covalente ne conduit pas nécessairement à la saturation des couches externes par huit électrons (exception à la règle de l'octet) car il peut subsister dans la molécule des lacunes d'électrons sur certains atomes.

4- Structure électronique de l'atome

SEA.S-1: La structure électronique d'un atome c'est la répartition de ses Z électrons sur les différentes couches K, L, M.

SEA.S-2: Pour $Z \leq 18$, les atomes qui n'ont pas une structure en duet ou en octet captent, cèdent ou mettent en commun des électrons pour acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche.

SEA.U-3: La structure électronique d'un atome c'est la répartition de ses Z électrons dans les orbitales s, p, d, f.

SEA.U-4: Les électrons de la couche de valence sont les électrons des orbitales atomiques de nombre quantique principal n le plus élevé.

5- Electrons de la couche externe d'un atome dans une molécule

SEM.S-1: Dans une molécule, les électrons des couches externes des atomes se répartissent en doublets non liants et doublets liants.

SEM.S-2: Les électrons d'un doublet liant sont comptabilisés parmi les électrons du premier et du deuxième atome.

SEM.U-3: Dans une molécule, outre les électrons des couches externes des atomes qui peuvent se répartir en doublets liants et non liants, il faut considérer la présence éventuelle de lacunes électroniques sur certains atomes.

6- Structures de Lewis

SL.S-1: La représentation d'une molécule en utilisant le modèle de Lewis consiste à représenter tous les atomes, avec leurs doublets liants et non liants.

SL.S-2: Pour tous les atomes de la molécule ainsi représentée, la règle de l'octet ou du duet doit être respectée.

SL.S-3: Il arrive qu'on établisse des liaisons double ou triple entre certains atomes pour que la règle de l'octet soit satisfaite.

SL.U-4: La construction d'une structure de Lewis prend pour point de départ la configuration électronique externe des atomes concernés

SL.U-5: La construction d'une structure de Lewis nécessite de relier les atomes concernés par des liaisons de covalence (normale et / ou dative).

SL.U-6: Les liaisons ne sont pas toujours de même nature: introduction des termes ($\sigma + \pi$ ou $\sigma + 2\pi$).

7- Règles de construction d'une structure de Lewis:

RSL.U-1: Pour déterminer le nombre d'électrons des couches de valence des atomes concernés, on ajoute au nombre d'électrons de la couche externe des électrons correspondant à la charge pour un anion ou on en enlève pour un cation.

RSL.U-2: Pour avoir le nombre total de paires d'électrons à répartir autour des atomes dans la molécule on divise par deux le nombre d'électrons de valence obtenu.

RSL.U-3: Il existe des états de valence particuliers pour lesquels il n'y a pas lieu de faire une distinction entre les électrons célibataires (s, p ou d) du point de vue de leur capacité à former une liaison et de la nature de cette liaison (octet étendu)

8- Rupture hétéro-lytique

RH.U-1: Le processus inverse de la formation d'une liaison de coordinence est dénommé rupture hétéro lytique (ionique) de la liaison covalente

RH.U-2: L'apparition ou la disparition de charges électriques au cours de la formation d'une liaison dative ou d'une rupture hétéro lytiques est liée à une modification du rôle de certains doublets.

RH.U-3: Le passage d'un doublet liant sur un seul des deux atomes liés entraîne la création d'un déficit électronique caractérisé par une charge (+1) sur celui que le doublet quitte, et d'un excédent électronique caractérisé par une charge (-1) sur celui qui le reçoit.

RH.U-4: La mise en commun d'un doublet libre (formation d'une liaison dative) entraîne la création d'un déficit électronique (+1) sur le donneur et d'un excédent électronique (-1) sur l'accepteur.

CHAPITRE IV

INTEGRATION CONCEPTUELLE DU MODELE

QUANTIQUE : 1) L'HYBRIDATION³⁹

Par rapport au modèle de Lewis, le modèle quantique apporte des compléments d'information sur la différence de nature des doublets de liaison obtenus lors du recouvrement axial (liaison dite σ) ou latéral (liaison dite π) des orbitales atomiques. Dans ce modèle, deux voies parallèles de description de la molécule apparaissent (Dumon & Sauvaitre, 1995). Une voie délocalisée s'appuyant sur le concept d'orbitale moléculaire obtenue par recouvrement linéaire des OA pures des atomes liés et conduisant à la géométrie moléculaire par la minimisation de l'énergie du système ; une voie localisée (dite méthode de liaison de valence) reposant sur la formation préalable, par combinaison linéaire des OA pures d'un même atome, d'orbitales hybrides conduisant, par recouvrement avec les OA pures ou hybrides des atomes liés, à une densité électronique de liaison maximum suivant des directions privilégiées. Les concepts mis en jeu dans le modèle quantique de l'atome et de la molécule étant complexes et abstraits sont considérés parmi les sujets les plus difficiles à comprendre par les étudiants à tous les niveaux d'apprentissage de la chimie (Gold, 1988 ; Tsaparlis, 1997, Taber, 2001, 2002a; Tsaparlis & Papaphotis, 2002 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008a ; Nakiboğlu, 2003 ; Dumon & Sauvaitre, 1995).

Dans ce chapitre nous chercherons à analyser dans quelle mesure le concept d'hybridation, enseigné en Algérie en première et deuxième année (tronc commun) de licence et largement

³⁹ Ce chapitre a fait l'objet d'une publication : S. Hazzi & A. Dumon (2011). Conceptual integration of hybridization by Algerian students intending to teach physical sciences. *Chemistry Education Research and Practice*, 12, 443-453.

utilisé en troisième année lors de l'enseignement de chimie organique, a été assimilée par des étudiants.

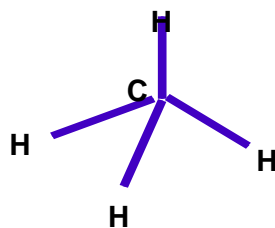
1. Présentation des outils de recueil des données

Présentation du questionnaire

Les questions du questionnaire ont été élaborées à partir de questions posées au cours des épreuves d'examen des années précédentes la recherche et qui ont révélé des conceptions erronées des étudiants.

La première question, « *Que signifie pour vous l'écriture sp^3 en termes d'hybridation ?* », a pour objectif d'évaluer le sens donné par les étudiants au concept d'hybridation et à la représentation symbolique d'un état d'hybridation et s'ils ont une idée de la finalité de la construction des orbitales hybrides,

Avec la deuxième question, « *Indiquer sur la représentation suivante de la molécule de méthane la (les) contributions des OA hybrides sp^3 de carbone à la formation de chaque liaison* »,



nous avons cherché à regarder s'ils font la confusion entre la formation d'orbitales hybrides (sp^n) (les OA qui se combinent appartiennent au même atome) et la formation d'orbitales moléculaires (les OA qui se combinent appartiennent à deux atomes),

Enfin, la troisième question, « *Précisez en le justifiant le nombre et la nature des liaisons : (σ , π , covalente, non covalente, etc.)* », a pour objectif d'évaluer la capacité des étudiants à décrire la formation de liaisons covalentes σ en termes de recouvrement d'orbitales atomiques.

Après lecture des réponses une catégorisation a été réalisée de façon indépendante par les deux premiers auteurs sur le principe suivant : identification de formulations d'idées voisines caractérisées par des mots clés ou des schémas comparables. En cas de désaccord, une discussion a eu lieu pour arriver à une classification commune.

Présentation des activités

A l'aide de ces activités, nous avons cherché, d'une part à évaluer dans quelle mesure le concept d'hybridation a été assimilée par les étudiants (première activité), d'autre part à éclaircir le point de vue des étudiants sur la façon de combiner des orbitales atomiques pour former de nouvelles orbitales hybrides équivalentes (deuxième activité).

Pour la première activité il a été demandé à deux groupes d'étudiants (G_1 et G_2) de « *Citer brièvement le principe de cette théorie (de l'hybridation) et le but de son utilisation* ». Au cours de la deuxième activité, qui a également concerné deux groupes d'étudiants (G_3 et G_4), les étudiants devaient représenter sous forme de cases quantiques les états d'hybridation de divers atomes dans diverses molécules. La tâche proposée au groupe G_3 consiste à « *Décrire schématiquement (en cases quantique) les différents états d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 ; sur la base de la configuration de l'état fondamental (s , p)* » en l'appliquant aux molécules CH_4 , O_2 et N_2 . Dans la tâche proposée au groupe G_4 , les étudiants doivent « *Schématiser, pour les atomes soulignés, la distribution des électrons des différentes orbitales, en cases quantiques : $BeCl_2$; $H\underline{C}N$; $\underline{C}H_2\underline{N}H$; $\underline{B}H_3$; $H\underline{C}H\underline{O}$; $\underline{N}H_3$; $\underline{N}H_4^+$* ».

De l'analyse des échanges entre les étudiants pour résoudre ces différentes tâches nous espérons pouvoir mettre en évidence d'éventuelles structures de connaissances qui se manifestent dans des situations diverses.

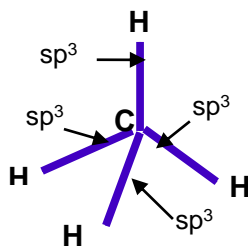
2. Analyse des résultats

2.1. Les réponses au questionnaire

Les réponses attendues aux différentes questions :

- Question 1 : L'écriture sp^3 signifie, en termes d'hybridation, combiner linéairement une orbitale s avec trois orbitales p (p_x , p_y , p_z) non équivalentes pour créer quatre nouvelles orbitales hybrides sp^3 décrivant chacune l'état d'un électron et répondant à des conditions données d'équivalence et d'orientation dans l'espace.

- Question 2 :



- Question 3 : Dans le méthane, l'atome de carbone, de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$, présente une valence de 4. L'hybridation du carbone en sp^3 conduit à 4 OA sp^3

équivalentes. Les quatre liaisons de la molécule de méthane sont des liaisons covalentes de type σ issues d'un recouvrement axial entre les OA sp^3 hybrides du carbone et l'orbitale s de l'hydrogène.

Catégorisation des réponses et analyse

Q1. Signification de l'écriture sp^3

Dans le tableau 11 figurent les différentes catégories de mots clés identifiés dans les réponses relatives à la signification de la notation sp^3 données par les étudiants accompagnées de leur pourcentage d'occurrence.

Tableau 11 : Nature et pourcentage des catégories de mots clés

Catégories	Mots clés figurant dans les descriptions	N descriptions	%
A1	combinaison de 1 OA s et 3 OA p	26	22%
B1	Fusion/mélange/union d'orbitales s et p	28	23%
C1	Liaisons σ /recouvrement d'OA s et p	86	43%
D1	Passage/excitation d'un électron d'une couche s à une couche p	15	12,5%
Autres	Référence aux doublets/électrons de liaison	11	9%
	Référence à la modification de la distribution électronique	6	5%
	Référence à la géométrie de la molécule	4	3%

Les pourcentages sont calculés par rapport au nombre total d'étudiants ayant répondu (soit 120, 86%). Comme dans une description donnée plusieurs mots clés peuvent apparaître, leur somme est supérieure à 100%. Parmi les étudiants ayant répondu, ils ne sont que 22%, (catégorie A₁) à mentionner la combinaison d'orbitales atomiques différentes en vue de former de nouvelles orbitales hybrides, majoritairement sous la forme « *Combinaison de 1s + 3p pour donner 4sp³* », sans mentionner le caractère équivalent de ces orbitales hybrides.

Une même proportion d'étudiants (23%) utilise une formulation de sens commun (mélange, fusion) d'orbitales s et p (catégorie B₁). Dans cette, description ils ne prennent en compte, ni le nombre d'orbitales hybridées formées, ni le caractère équivalent de ces orbitales : « *un mélange d'orbitales s + 3p* » ; « *fusion des orbitales s et p pour donner une hybridation sp^3* ».

On relève dans des descriptions de type A1 ou B1, un certain nombre de formulations montrant que, si le concept d'hybridation est bien perçu comme nécessitant de faire intervenir des orbitales de natures différentes, certaines incompréhensions apparaissent à son sujet. Par exemple, dire que « *sp^3 , c'est la combinaison entre l'orbitale $2s^2$ et l'orbitale $2p^2$ pour*

donner sp^3 » (six étudiants) ou « *c'est l'union entre les deux orbites ($s + 3p$)* » (4 étudiants) laisse supposer que pour ces étudiants c'est une seule orbitale p qui se combine avec une orbitale s. Le dernier groupe d'étudiants fait de plus la confusion entre orbite et orbitale, ce qui fait apparaître une difficulté de compréhension du concept d'orbitale. Pour d'autres (7 étudiants), « *C'est la fusion d'une OA s avec trois p : pour donner ($sp_x + sp_y + sp_z$) ce qui fait sp^3* ». Ici, c'est une conception concernant la signification de l'écriture sp^3 qui apparaît : l'orbitale s se combine avec les trois orbitales p pour donner trois orbitales hybrides sp (d'où l'exposant 3).

Pour une proportion importante d'étudiants (43%) l'hybridation sp^3 correspond à la formation de liaisons σ par fusion ou recouvrement d'orbitales s et p : « *sp^3 c'est une liaison C-H* » ; « *c'est la fusion entre les OA (s et p) pour donner une liaison sigma* » ; « *c'est le recouvrement axial de s et p* » ; « *Recouvrement d'une OA (s) contenant deux électrons avec trois orbites (p) contenant deux électrons, pour constituer la molécule* » ; etc. On peut en déduire que ces étudiants confondent l'hybridation (combinaison des OA du même atome) avec la théorie LCAO dans la formation des OM (combinaison des OA appartenant à deux atomes distincts). Une formulation du type « *sp^3 c'est la formation de trois liaisons genre sp* » (5 étudiants) confirme de plus ce qui a été écrit ci-dessus concernant la signification accordée à la notation sp^3 . On retrouve également chez deux étudiants, dans une formulation faisant apparaître une redistribution des électrons, mais dans les OA initiales, l'idée selon laquelle, lors de l'hybridation, une seule orbitale p se combine avec une orbitale s : « *Recouvrement d'une OA s contenant (1é) avec une OA p contenant (3é) / veut dire que l'atome participe dans la formation de la liaison avec une orbitale s et trois orbitales p* ».

Dans 12,5% des réponses figure l'idée que l'hybridation correspond au transfert ou à l'excitation d'un électron d'une couche s à une couche p et non à une redistribution des électrons dans des OA hybrides équivalentes : « *Transfert d'un électron d'une s/couche (s) de moindre énergie vers une s/couche (p) d'énergie supérieure* » ; « *sp^3 c'est le recouvrement axial de s et p avec transfert d'un électron de la sous couche s à la sous couche p* » ; etc. Cette conception selon laquelle on assiste lors de l'hybridation à une redistribution des électrons dans les OA pures de l'atome se retrouve dans les formulations faisant référence aux doublets ou aux électrons de liaison : « *sp^3 signifie que l'OA s contient un doublet, alors que p contient 3 doublets* » ; « *Signifie que l'orbite p doit contenir, selon les règles de Pauli et Hund, 3 électrons* » ; etc. Cette dernière formulation, outre le fait qu'il y a confusion entre

orbite et orbitale, correspond à une autre interprétation de l'exposant 3 dans sp^3 : 3 électrons dans l'orbitale p.

Enfin, peu d'étudiants (4) parlent de l'utilité de l'hybridation en la mettant en relation avec la géométrie de la molécule : « sp^3 c'est une hybridation qui permet de déterminer la géométrie de la molécule ainsi que les angles, comme elle permet de connaître l'emplacement des orbitales dans l'espace en se basant sur le nombre des doublets liants et des doublets non liants » ; « C'est le recouvrement des liaisons pour former un tétraèdre, c'est-à-dire, la fusion de l'OA s avec trois orbitales p pour donner la géométrie sp^3 ».

Représentations de la contribution des OA sp^3 à la formation des liaisons

Il convient de signaler que les différentes représentations figurant dans les réponses des étudiants sont souvent accompagnées de la schématisation de l'appariement des électrons (figure 31)



Figure 31 : Représentation par les étudiants de la formation de la liaison C – H à l'aide des cases quantiques

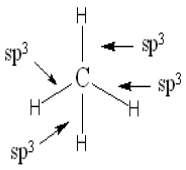
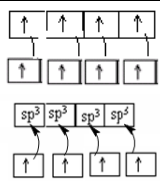
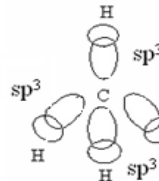
Une telle schématisation traduit une assimilation de l'hybridation à une simple redistribution des électrons dans les OA pures du carbone de façon à obtenir les quatre électrons célibataires nécessaires à la formation des doublets de liaison.

Les diverses représentations fournies par les 114 (soit 81%) d'étudiants ayant donné une réponse ont été classées en trois catégories caractérisées par des représentations traduisant des idées semblables. Les différentes représentations identifiées ont été reportées dans les tableaux 3 à 5 et accompagnées du nombre d'étudiants (N) ayant donné de telles représentations.

1) Celles qui indiquent la participation des 4 OA hybrides sp^3 à la formation des quatre liaisons (parfois notées σ) schématisées de différentes manières (tableau 12 : 45 réponses).

Tableau 12 : Représentations de la contribution des OA sp^3 à la formation des liaisons

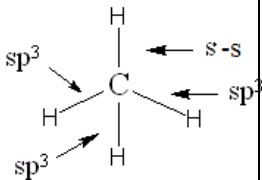
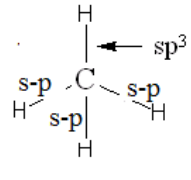
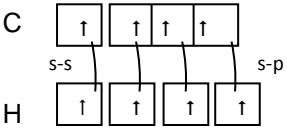
Schéma classique	Cases quantiques OA hybrides	Recouvrement axial des OA hybrides de C et de l'OA s de H	Pas de schéma mais une phrase

			« le méthane est dans un état d'hybridation sp^3 »
18	12	11	4

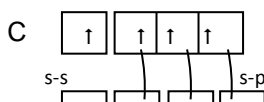
Ce sont des réponses acceptables en termes de formation de quatre liaisons mettant en jeu les orbitales atomiques sp^3 hybrides du carbone et l'orbitale s de l'hydrogène. Certaines représentations figurent la mise en commun des électrons célibataires des atomes d'hydrogène avec ceux résultant de la redistribution électronique dans quatre cases quantiques équivalentes de l'atome de carbone afin d'obtenir quatre doublets de liaison. Elles sont conformes à une des représentations de l'hybridation donnée dans l'enseignement. Par contre, la formulation « le méthane est dans un état d'hybridation sp^3 » laisse supposer que ces étudiants pensent que c'est la molécule qui est hybridée et non les OA de l'atome de carbone. Elle est à mettre en relation avec la conception associant l'hybridation à la formation des liaisons. Enfin, pour les 22 étudiants de cette catégorie, qui font précéder leurs représentations par la schématisation de la redistribution des électrons conduisant à l'existence de quatre électrons célibataires, on peut dire que le concept d'hybridation, du moins sa représentation en cases quantiques, est loin d'être maîtrisé et certainement associé à la formation des liaisons.

2) Celles qui indiquent à la fois la participation à la formation des liaisons d'OA hybrides sp^3 et de combinaison SH-SC ou SH-PC (tableau 13 : 44 réponses).

Tableau 13 : Représentations de la contribution des OA sp^3 et des orbitales pures à la formation des liaisons C – H

3 sp^3 et 1 s-s	3 s-p et 1 sp^3	Appariement des électrons
		
N = 29	N = 15	

Pour les étudiants qui représentent la formation des 4 liaisons par trois sp^3 et une combinaison s/s, on retrouve la conception concernant la signification de l'écriture sp^3 selon laquelle l'orbitale s se combine avec les trois orbitales p pour donner trois orbitales hybrides s-p (d'où l'exposant 3). La quatrième liaison (s-s) résulte alors de la mise en commun des électrons célibataires de l'OA 2s du carbone et de l'OA 1s de l'hydrogène. Cette conception



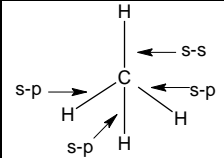
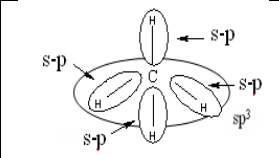
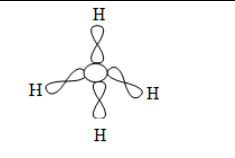
apparaît dans la schématisation de l'appariement des électrons accompagnant ces deux représentations (pour 34 réponses sur 44) :

|

Les 15 représentations où figurent 3 orbitales s-p et 1 sp^3 pourraient s'expliquer de la même manière que dans le cas précédent ($3\ s-p = sp^3$), la quatrième liaison serait issue d'une combinaison entre une OA s de l'hydrogène et, peut-être, parce qu'ils considèrent que la molécule de méthane est dans un état d'hybridation sp^3 , une OA sp^3 du carbone, dont la nature serait différente des précédentes.

3) Celles qui représentent la formation des quatre liaisons à partir de combinaisons s-p et s-s (tableau 14: 25 réponses).

Tableau 14 : Représentations de la combinaison des OA pures à la formation des liaisons C – H

		
15	6	4

Dix neuf étudiants (soit 76%) de cette catégorie font précéder leurs représentations du schéma représentant la redistribution et l'appariement des électrons. Pour les 15 étudiants ayant proposé la première représentation, il apparaît clairement dans ces schémas la formation de deux types de liaisons : 1 par mise en commun des électrons des OA s de C et de H (liaison s-s), 3 par formation de doublets entre les OA p_x , p_y , p_z du carbone et les OA s de trois hydrogènes (liaisons s-p).

En ce qui concerne la schématisation faisant apparaître quatre combinaisons s-p, on peut l'interpréter en considérant qu'à partir des configurations s et p de l'état de valence du carbone (schématisé en cases quantique), les étudiants considèrent qu'il se forme 4 liaisons genre s-p, comme dans le schéma figurant dans le tableau, le regroupement de trois d'entre elles est noté sp^3 , la quatrième liaison résulterait du recouvrement d'une OA p du carbone et de l'OA s d'un hydrogène. C'est également ce qui ressort du type de représentation donné par 4 étudiants : recouvrement d'orbitales p représentées par leurs lobes et des OA des atomes d'hydrogène.

Nature et nombre des liaisons formées

La quasi-totalité des étudiants (129, soit 92%) a apporté une réponse à la question 3. Dans ces réponses ont été identifiés les mots clés σ et covalentes caractérisant la nature des 4 liaisons C–H, parfois qualifiées d'équivalentes. Le nombre et le pourcentage d'occurrence de ces mots clés sont reportés dans le tableau 15.

En se référant à la fréquence d'apparition des différents mots clés, on peut dire que, pour les étudiants ayant répondu, les quatre liaisons C-H sont des liaisons σ (40%) ou des liaisons covalentes (23%), et qu'elles sont σ et covalentes pour 35% d'entre eux. Parmi eux, très peu (4 étudiants) précisent qu'elles sont équivalentes. Enfin pour trois étudiants, il existe deux types de liaisons, des liaisons covalentes et des liaisons σ .

Tableau 15 : Description de la nature des liaisons C-H dans CH₄ par les étudiants

Mots clés	Nombre	%
liaisons σ	52 (<i>dont 2 équivalentes</i>)	40
liaisons covalentes σ	45 (<i>dont 2 équivalentes</i>)	35
liaisons covalentes	29	23
2 covalentes et 2 σ	3	2
(<i>liaisons équivalentes</i>)	(4)	(3)
Total	129	100

Si l'on regarde de près les réponses fournies par les étudiants, on relève des conceptions erronées derrière les dénominations covalentes et σ . Par exemple, pour 13 étudiants, « *Il ya quatre liaisons covalentes parce qu'il n'y a que des liaisons simples et pas de liaisons doubles* ». Le terme covalent est donc explicitement associé uniquement à une simple liaison, donc à l'existence d'un seul doublet de liaison (voir études antérieures et chapitre 3). En ce qui concerne les liaisons σ , pour 37 étudiants elles résultent d'une combinaison des orbitales s et p du carbone avec les orbitales s de l'hydrogène. En ce qui concerne les trois étudiants qui différencient liaisons covalentes et liaisons σ , en partant des configurations s et p de l'état fondamental du carbone (schématisé en cases quantique), ils construisent avec les quatre hydrogènes deux liaisons sigma (s-s) à partir des deux électrons de la sous-couche s du carbone et deux autres covalentes (s-p) à partir des électrons non appariés des sous-couches p_x et p_y . Une liaison covalente résulterait bien de la mise en commun de deux électrons d'atomes différents (mais appartenant à des OA de natures différentes : s et p) pour former un doublet de liaison. Quant à la liaison σ elle résulterait du recouvrement de deux orbitales s, peu importe le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui montre leur difficulté à construire des liaisons en partant de l'état de valence adéquat.

Parmi les étudiants ayant une idée de l'utilité de l'hybridation, outre les étudiants mentionnant la formation de quatre liaisons équivalentes, 3 étudiants, différents de ceux ayant précisé cette particularité dans la première partie de la question, indiquent la formation de quatre liaisons σ ayant une géométrie tétraédrique.

2.2. Analyse des échanges entre étudiants relatifs à l'hybridation lors de la séquence d'activité

Le principe de l'hybridation

Pour répondre à la question, « *Citer brièvement le principe de cette théorie (de l'hybridation) et le but de son utilisation* », les deux groupes mettent en œuvre des modes de raisonnement voisins, avec toutefois de légères différences.

Dans le groupe 1, les étudiants commencent à citer les états d'hybridation connus : « *l'hybridation des orbitales...c'est sp^2 , sp^3 etc. ; c'est mélanger les orbitales s et p ?* ». Puis ils s'interrogent sur le comment de ce mélange « *mais comment obtenir cela ? C'est la question* ». Ils essaient de se souvenir du principe, par application d'un exemple familier, le méthane : « *Dans CH_4 , le carbone est hybridé sp^3 c'est connu* ». Partant du principe que le carbone est hybridé sp^3 , ils essaient de former les quatre liaisons de la molécule : « *Oui je me souviens qu'on établissait la configuration électronique des éléments à chaque fois avant de former les liaisons* ». Pour former les quatre liaisons C – H du méthane, il faut que le carbone possède 4 électrons célibataires. Pour cela, il convient d'exciter/de faire passer un électron s vers l'une des trois orbitales p : « *pour le carbone... il faut exciter 1 e^- de s vers p pour avoir 4 e^- célibataire* », ce qui revient selon eux à réaliser un mélange/une fusion des électrons des orbitales s et p. Il est alors possible de former quatre liaisons sp^3 , ce qui fait apparaître une confusion entre l'hybridation des OA et la formation des OM (ce qui confirme l'analyse des réponses au questionnaire). La signification de la dénomination sp^3 est attribué au fait que, suite à l'hybridation, le carbone possède « *3 e^- appartenant à p et 1 e^- à s* », elle est donc associée à la nouvelle distribution des électrons de la couche de valence (ce qui confirme également l'analyse des réponses au questionnaire). Pour résumer la conception de l'hybridation pour ce groupe on peut dire que l'hybridation consiste, en faisant passer 1 e^- d'une sous couche (ou orbitale) vers une autre, de façon à respecter la valence de l'élément en

question, de réaliser la fusion (mélange) des électrons des OA s et p, dans le but de décrire la formation des liaisons.

Les étudiants du groupe deux commencent à mettre en relation les différents états d'hybridation connus avec les liaisons σ et π : une hybridation sp^3 correspond, à l'image de CH_4 , à l'existence de 4 liaisons σ , une hybridation sp^2 à deux liaisons ($\sigma + \pi$) et l'hybridation sp à trois liaisons ($\sigma + 2\pi$). Pour relier l'hybridation à la formation des liaisons, les étudiants établissent la nouvelle distribution des électrons de la couche de valence du carbone dans le méthane ($2s^1 2p^3$), puis ils forment les 4 liaisons σ avec les hydrogènes. Eux aussi considèrent l'hybridation comme résultant du passage d'un électron d'une sous couche s vers une sous couche p et semblent confondre également l'hybridation des OA avec la formation des OM : « *C'est évident, on mélange les électrons s et p pour avoir 4 e⁻ célibataires et former ainsi 4 liaisons sp^3 avec les 4 hydrogènes* » ou « *le méthane est donc dans un état d'hybridation sp^3* ». Cependant ces étudiants préfèrent parler du mélange/de la fusion des OA (4 occurrences) pour former des orbitales hybrides que du mélange des électrons (1 occurrence). Enfin, une relation entre les différents états d'hybridation et la géométrie des molécules termine leur discussion : « *une hybridation genre sp^3 c'est tétraédrique, une sp^2 c'est plan alors que sp est linéaire* ». En résumé pour ces étudiants, l'hybridation consiste, en faisant passer 1 e⁻ d'une sous couche (ou orbitale) vers une autre, de façon à respecter la valence de l'élément en question, de réaliser un mélange d'OA s et p d'atomes différents, dans le but d'expliquer la formation des liaisons σ et π en relation avec la géométrie des molécules (ce qui confirme l'analyse des réponses au questionnaire).

La schématisation des états d'hybridation

Les échanges entre les étudiants des groupes 3 et 4 devraient permettre d'éclaircir le point de vue des étudiants sur la façon de combiner des orbitales atomiques pour former de nouvelles orbitales équivalentes, et en particulier d'indiquer si les doublets d'électrons appariés sont pris en compte.

On retrouve dans le groupe trois des stratégies de résolution du problème identiques à celles déjà identifiées. Les étudiants débutent leur réflexion en se remémorant le lien entre les états d'hybridation et le nombre de liaisons σ et π : « *on sait que sp^3 c'est 4 liaisons σ et que sp^2 c'est une liaison $\sigma +$ une liaison π , alors que l'état sp c'est un triplet ($\sigma + 2\pi$)* ». Ils essaient ensuite de se souvenir du principe, par application à un exemple familier (CH_4) : « *Exact, je me souviens, la démarche dans CH_4 c'était trouver la configuration électronique puis voir comment former les liaisons C-H* » ou « *il me semble qu'on doit*

schématiser d'abord l'état fondamental $1s^2, 2s^2, 2p^2$ du carbone ». Puis, « il faut exciter $1 e^-$ de s vers p pour avoir $4 e^-$ célibataires ». Enfin, « on comptabilise les électrons de valence et on construit les liaisons, puis on schématise l'hybridation ». Ils envisagent bien d'appliquer cette procédure aux molécules de dioxygène et de diazote, « On peut procéder de la même façon pour schématiser l'état sp^2 dans O_2 et l'état sp dans N_2 », mais, étant donné qu'ils centrent leur réflexion sur l'établissement de l'état de valence des atomes sans tenir compte des doublets non liants, comme le nombre d'électrons célibataires dans la configuration fondamentale permet la formation du nombre de liaisons correspondant à la formule de Lewis, il n'y a pas besoin finalement d'envisager un état d'hybridation : « C'est évident, chaque orbitale contenant $1 e^-$ célibataire se recouvre axialement ou latéralement avec celle du deuxième atome pour donner un doublet ($\sigma + \pi$) dans la molécule d'oxygène $O=O$ ». On observe là, bien que l'étudiant parle de recouvrement axial et latéral, une non maîtrise des conditions nécessaires à la formation des liaisons σ et π . Par contre, lorsque l'état fondamental ne permet pas de justifier la valence de l'atome, ils font appel à l'hybridation, comme dans le cas du méthane.

En conclusion, la réponse donnée par le groupe à la représentation des états d'hybridation sp , sp^2 et sp^3 en termes de case quantiques est représentée dans le tableau 16 :

Tableau 16 : Représentation des états d'hybridation en termes de cases quantiques (G3)

	<i>Etat fondamental</i>	<i>Etat excité</i>	<i>formation des liaisons</i>	<i>état hybridé</i>
CH ₄				 $\sigma \quad \sigma \quad \sigma \quad \sigma$
O ₂				 $\sigma \quad \pi$
N ₂				 $\sigma \quad \pi \quad \pi$

Il apparaît ainsi que, pour ces étudiants, la description des états d'hybridation n'est possible qu'une fois les liaisons formées. Le remodelage hypothétique de la distribution électronique au niveau des orbitales atomiques avant la formation de la liaison n'est pas pris en compte. Cette représentation des différents états d'hybridation en 2, 3 et 4 cases contenant chacune deux électrons appariés confirme la confusion existant dans l'esprit des étudiants entre la combinaison linéaire des différentes OA d'un même atome en vue d'une hybridation et celles des OA appartenant à des atomes différents pour former des liaisons (OM). Si la

nécessité de réorganiser les orbitales en vue de les hybrider est présente dans leur esprit, c'est une nouvelle fois la façon de les combiner qui leur pose des difficultés.

Les explications données relatives aux états d'hybridation comme liés à la formation des liaisons ($\sigma + \pi$) et ($\sigma + 2\pi$), à partir des électrons célibataires de l'état fondamental dans les molécules N_2 et O_2 , et de la liaison (σ) dans CH_4 à partir de l'état de valence du carbone, laisse supposer que la différence de nature entre les liaisons σ et π n'est pas clairement réalisée et que leur apprentissage s'est fait d'une manière superficielle.

Les étudiants du groupe 4 avaient à traiter de l'état d'hybridation des OA appartenant à divers éléments constituant des molécules neutres et chargées. Parmi ces éléments (appartenant en fait à la deuxième période du tableau périodique) figurent le bore et le béryllium qui font exception à la règle de l'octet. En proposant ces formules, nous avons cherché à mettre en évidence si les conceptions alternatives que les étudiants se sont construits sont du même type que celles précédemment rencontrées : par exemple assimilation de l'acte d'hybridation à l'établissement de l'état de valence ou à la formation des liaisons,

Dans le traitement de cette tâche, les étudiants adoptent la procédure suivante :

- Etablissement de la configuration électronique à l'état fondamental de chaque élément : ce qui est correctement réalisé pour tous les éléments ;

- Représentation de la structure de Lewis : mais prise en compte uniquement du nombre et de la nature des liaisons à former ; les doublets non liants sont oubliés ;

- Hybridation des orbitales atomiques (Schématisation en case quantique) : si le nombre d'électrons non appariés ne permet pas la formation du nombre de liaison identifié, alors un état hybridation par réorganisation ou excitation des électrons doit être envisagé, sinon ce n'est pas utile. Les deux exemples de raisonnement suivant illustrent cette procédure : « dans $H-C\equiv N$: on comptabilise (1σ) + (2π) entre le C et N. La formation de ces 3 liaisons peut être expliquée à partir des configurations de ces deux éléments. C ($1s^2 2s^2 2p^2$) et N ($1s^2 2s^2 2p^3$), les OA du C se réorganisent en $2s^1 2p^3$ pour avoir 4 e^- célibataires alors que l'azote (qui possède 3 e^- célibataires plus un doublet libre) n'a pas besoin d'être hybridé pour participer à la formation de ces liaisons », alors que, « Pour le Be dans $BeCl_2$; avec $Z=4$, la configuration est : $1s^2 2s^2 2p^0$. Comme il est lié à 2 Cl il doit former deux liaisons il suffit donc d'exciter 1 e^- de (s) vers (p) pour avoir une nouvelle redistribution électronique et former deux liaisons avec les 2 chlores : $\boxed{\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow}$ ». C'est l'opération qui consiste à former des liaisons

entre atomes en appariant leurs électrons célibataires qui est alors considérée comme étant une hybridation.

On relève une conception particulière lorsqu'il s'agit de préciser les états d'hybridation du béryllium (sp) et du bore (sp^2) qui nécessitent une réorganisation de leurs électrons de valence pour pouvoir respectivement former 2 ou 3 liaisons, réorganisation effectivement proposée par les étudiants. Pour Be dans $BeCl_2$, « *mais il n'ya pas de liaison π dans la molécule donc ... euh... je pense qu'en fait le Be n'est pas hybridé* », et pour B dans BH_3 , dans un premier temps un étudiant dit « *Dans la molécule de BH_3 il ya formation de (3 σ) entre les 3e célibataires du B après réorganisation et les 3H : $1s^2 2s^2 2p^1 \rightarrow$ donc $2s^1 2p^2$* », puis, à la question « quel est alors l'état d'hybridation du bore », un autre étudiant répond : « *il n'y a pas de liaisons π c'est le même cas que Be, on ne peut pas parler d'hybridation* ». Les états d'hybridation sp et sp^2 seraient donc uniquement liés à l'existence de liaisons π dans la molécule et non à la redistribution des électrons dans des OA équivalentes.

Le tableau 17 est donné par les étudiants en réponse à la question posée :

Tableau 17 : Représentations des états d'hybridation des atomes dans diverses molécules (G4)

Molécule	Configuration électronique (état fondamental)	Etat d'hybridation (schématisé en cases quantique)	Angles de liaisons et géométrie de la molécule
$BeCl_2$	Be $1s^2 2s^2 2p^0$	\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow Be, non hybridé	180° , linéaire
HCN	C $1s^2 2s^2 2p^2$ N $1s^2 2s^2 2p^3$	C \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow hybridé N : $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow non hybridé	180° , linéaire
BH_3	B $1s^2 2s^2 2p^1$	\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow B non hybridé	120° , triangulaire
CH_2NH	N $1s^2 2s^2 2p^3$ C $1s^2 2s^2 2p^2$	N : $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow non hybridé C \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow hybridé	90° , plan
HCHO	C $1s^2 2s^2 2p^2$ O $1s^2 2s^2 2p^4$	C \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow hybridé O $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow non hybridé	90° , plan
NH_3	N $1s^2 2s^2 2p^3$	N $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow non hybridé	109° , tétraédrique
$[NH_4]^+$	N $1s^2 2s^2 2p^3$	N $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \rightarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $^+$ hybridé	109° , tétraédrique

On constate que la représentation des différents états d'hybridation de C résulte toujours de la redistribution des électrons de façon à obtenir 4 électrons célibataires, ce qui est représenté

par quatre cases quantiques (1s et 3p). Voici comment est envisagée l'hybridation du carbone dans le cas de H-CH=O : « Dans la molécule H-CH=O il ya (1 σ) + (1 π) entre le C et O, donc 4 doublets liants autour du C et deux autour de l'oxygène, ce qui nécessite une hybridation sp^2 . A partir des réorganisations électroniques aux niveaux des OA de l' O, $1s^2 2s^2 2p^4$ ($2s^2 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$) et du C, $1s^2 2s^2 2p^2$ ($2s^1 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$), on peut former une liaison σ par recouvrement axial et une liaison π par recouvrement latéral, l'oxygène ayant deux doublets libres ($2s^2 2p_x^2$) ». La formation des liaisons par recouvrement axial ou latéral est bien envisagée, mais ces recouvrements se produisent entre des orbitales p_y et p_z de l'oxygène et du carbone, les électrons des orbitales 2s et $2p_x$ du carbone complétant la tétravalence et les doublets libres de l'oxygène sont localisés sur les orbitales 2s et $2p_x$. L'hybridation sp^2 est donc simplement reliée à la formation d'une liaison π (il faut que deux orbitales p se recouvrent latéralement) et non à la nécessité de former 3 OA hybrides équivalentes pouvant conduire à 3 liaisons σ par recouvrement axial. Il en est de même pour l'hybridation sp dans le cas de HCN, le recouvrement des OA $2p_x, 2p_y, 2p_z$ du carbone et de l'azote permet de former une liaison σ et deux liaisons π .

Les valeurs des angles entre les liaisons sont reliées de façon mécanique aux états d'hybridation, avec cependant un doute pour l'état d'hybridation sp^2 comme le montre cet échange entre 3 étudiants du groupe: « On nous a toujours dit qu'une sp^3 c'est tétraédrique (109°) Alors qu'une sp^2 c'est euh... je pense 90° (plan) et que sp c'est 180° (linéaire) » / « Il me semble que sp^2 c'est 120° ...euh... enfin je ne suis pas sûr à cent pour cent mais... » / « Moi je suis beaucoup plus pour 90° car les états sp^2 se font avec les 3OA p qui font 90° entre elles ». C'est ce qui, en conformité avec la conception de l'hybridation mentionnée ci-dessus, les conduits à proposer un angle de 90° entre les liaisons pour les molécules CH_2NH et HCHO, molécules auxquelles ils attribuent une géométrie plane (ce qui est le cas pour une hybridation sp^2) sans se demander comment avec des angles de 90° entre trois liaisons la géométrie peut être plane. Par contre, dans le cas où l'hybridation n'est pas prise en compte, on peut se demander si les valeurs correctes proposées pour les angles entre liaisons (et donc la géométrie des molécules) ne repose pas uniquement sur le dénombrement des liaisons σ dans les molécules : $BeCl_2$, 180° parce que la molécule ne comporte que deux liaisons ; BH_3 , 120° car la molécule comporte trois liaisons. Par contre si la géométrie tétraédrique proposée pour l'ion moléculaire NH_4^+ est bien en conformité avec une hybridation sp^3 proposée pour l'azote, la même géométrie attribuée à l'ammoniac, sans que l'hybridation ne soit envisagée, peut résulter, sans remettre en compte notre hypothèse précédente, d'une simple

remémoration d'une connaissance acquise : NH_3 comme CH_4 à une structure moléculaire tétraédrique.

En outre, dans le cas de $[\text{NH}_4]^+$, comme l'indique la schématisation sous forme de cases quantiques, la charge (+) est attribuée à la perte d'un électron de l'orbitale s pour lui permettre d'avoir quatre électrons non appariés et former 4 liaisons σ , comme dans le méthane. Cependant, ils s'interrogent sur le devenir de l'électron perdu. La difficulté à imaginer la formation d'une liaison dative avait déjà été constatée durant les activités relatives à la détermination des charges formelles de structures chargées, dans le cadre du modèle de Lewis (chapitre 3 – Hazzi *et al.*, 2011).

3. Discussion des résultats

La connaissance cible qui a été enseignée aux étudiants pendant leur première année universitaire est : l'hybridation est la construction d'un nouveau jeu d'orbitales atomiques résultant d'une combinaison linéaire d'OA initiales pour donner des nouvelles OA hybrides équivalentes caractérisées par une orientation spatiale de leurs axes. L'utilité de l'hybridation doit expliquer la formation des liaisons à partir du recouvrement de deux OA (hybride ou non) d'atomes différents pour obtenir des OM σ et π en relation avec la géométrie moléculaire. De l'analyse de résultats nous observons une différence entre cette connaissance cible et l'état présent de la connaissance des étudiants et de leur compréhension du concept d'hybridation.

Il semble que la majorité des étudiants sait que :

- l'hybridation consiste en la combinaison d'orbitales de natures différentes (s et p) en vue de former de nouvelles orbitales, mais le caractère équivalent des orbitales hybrides est oublié. Toutefois, en contradiction avec certaines études précédentes, les aspects énergétique (Taber, 2005b) et mathématique de la combinaison linéaire de fonctions d'onde (Dumon and Sauvaitre, 1995) n'apparaissent pas ;

- l'hybridation conduit à une modification de la répartition des électrons de valence par rapport à l'état fondamental, mais pour cela ils sont transférés/excités d'une orbitale/niveau d'énergie/couche à une autre (Dumon et Sauvaitre, 1995 ; Taber, 2002 ; Nakiboglu, 2003 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008 ; Stefani & Tsaparlis, 2009) de façon à obtenir un nombre d'électrons célibataire correspondant à la valence de l'atome ;

- l'hybridation permet de décrire la formation des liaisons entre atomes, mais par la mise en commun d'électrons célibataires pour former des doublets de liaisons et non par le recouvrement d'OA conduisant à la formation d'OM ;

- le recouvrement axial de deux OA d'atomes différents donne une liaison σ et le recouvrement latéral de deux OA p une liaison π , mais n'apparaît nulle part le concept d'orbitale moléculaire.

Enfin, pour quelques étudiants l'hybridation est un processus de transformation ou de mélange d'orbitales atomiques en relation avec la géométrie de la molécule (Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Coll & Treagust, 2002 ; Nakiboglu, 2003 ; Papaphotis & Tsaparlis, 2008

En outre, quelques confusions et conceptions ont été relevées :

- confusion entre la formation d'orbitales hybrides (sp^n) (les OA qui se combinent appartiennent au même atome) et la formation d'orbitales moléculaire (les OA qui se combinent appartiennent à deux atomes) conduisant à la formation des liaisons (Dumon & Sauvaitre, 1995 ; Taber, 2002 ; Stefani & Tsaparlis, 2009) ;

- conception selon laquelle la représentation des orbitales hybrides (sp , sp^2 , sp^3) est associée, soit au fait que dans la « nouvelle » configuration électronique de l'atome il y a 1 électron appartenant à l'orbitale s et 1, 2, ou 3 électrons à des orbitales p, soit au nombre de mise en commun d'électrons d'une orbitale s d'un atome avec une orbitale p d'un autre atome : par exemple pour l'atome de carbone dans CH_4 , sp^3 correspond à 3 mise en commun s_H-p_C ;

- pour certains étudiants, la conception selon laquelle le terme covalent est explicitement associé à une simple liaison, donc à l'existence d'un seul doublet de liaison, pour d'autres une liaison est covalente seulement si elle résulte de l'appariement d'électrons d'OA s et p d'atomes différents, sinon c'est une liaison σ .

Nous pouvons donc affirmer que nos étudiants n'ont pas intégré le concept d'hybridation. Ils ont construit au coup par coup des morceaux de connaissance (Taber, 2005b) sans faire la liaison entre eux. Avec la typologie des obstacles aux apprentissages proposée par Taber (2005b), on peut considérer cette incapacité à construire des liens corrects de raisonnement au sujet de l'hybridation comme un obstacle résultant de "la fragmentation du savoir". Ce défaut de mise en relation des différentes connaissances relatives à l'hybridation conduit les étudiants à utiliser une structure alternative de raisonnement reposant sur le modèle de Lewis :

l'appariement d'électrons célibataires conduisant à la formation de doublets de liaisons. Avec cette structure, ou modèle mental, « d'appariement des électrons » ils considèrent que :

- comme cela a déjà été signalé par Taber (2005b) dans un autre contexte, les électrons de liaison sont dans les orbitales atomiques (s, p ou hybrides) plutôt que dans les orbitales moléculaires : « sp^3 c'est une liaison C-H » ; « ...on mélange les électrons s et p pour obtenir 4 électrons célibataires et former 4 liaisons sp^3 avec les 4 hydrogènes » ; etc.

- la succession des étapes utilisées pour la formation des OA hybrides est la suivante : structure électronique de l'état fondamental → redistribution des électrons pour obtenir une nouvelle structure électronique → formation des doublets de liaison → orbitales hybrides ;

- la détermination de l'état d'hybridation des OA d'atomes appartenant à diverses molécules neutres ou chargées est basée sur le raisonnement suivant : représentation de la structure de Lewis de la molécule → prise en compte uniquement du nombre et de la nature des liaisons à former (Les doublets non liants sont oubliés) → si le nombre d'électrons non appariés ne permet pas la formation du nombre de liaison identifié, alors un état hybridation doit être envisagé, sinon ce n'est pas utile. Par exemple la formation de la double liaison de la molécule de dioxygène ou de la triple liaison du diazote n'implique pas d'hybridation puisqu'il existe deux électrons non appariés sur les OA $2p_y$ et $2p_z$ de l'oxygène et 3 électrons sur les OA $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ de l'azote.

La réponse d'un étudiant à la question concernant la contribution des OA sp^3 à la formation des liaisons illustre bien le niveau d'intégration conceptuel de l'hybridation par la majorité des étudiants : ...« Comme la configuration de C est $1s^2 2s^2 2p^2$, on peut exciter un électron de la sous couche s vers la sous couche p pour avoir 4 électrons célibataires. Ce qui justifie la tétravalence du carbone par une hybridation sp^3 ($1OA_s + 3OA_p$), c'est-à-dire $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Ces quatre électrons célibataires vont former avec les quatre hydrogènes, 4 liaisons σ . Donc le méthane est dans un état d'hybridation sp^3 ».

Hybridation, nature des liaisons et géométrie moléculaire

La formation des liaisons σ et π n'est pas directement mise en relation avec l'état d'hybridation des atomes mais avec la nature des liaisons (simples doubles ou triples) à former. Par exemple, une double liaison correspond à une liaison σ et une liaison π → une liaison π correspond au recouvrement latéral d'orbitales p de deux atomes voisins → cela nécessite une hybridation sp^2 → la liaison σ résulte de la mise en commun d'électrons non appariés situés sur les OA s ou p des deux atomes dans leur état fondamental. La nécessité de

former 3 OA hybrides équivalentes, qui seront soit occupée par des doublets non liants soit par des doublets liants, résultant du recouvrement axial d'OA d'atomes voisins, n'est absolument pas mentionnée. De plus, comme les doublets non liants ne sont pas pris en considération, lorsqu'il est envisagé un état d'hybridation, celui-ci est systématiquement associé à un nombre de liaisons σ pouvant être formées : 4 liaisons σ pour sp^3 , 3 σ et une π pour sp^2 , 2 σ et 2 π pour sp . Lier les états d'hybridation au nombre de liaisons, telles que l'existence de 4 liaisons σ pour sp^3 , laisse supposer que tous les éléments hybridés sp^3 devraient former 4 liaisons σ , contrairement à ce que l'on constate dans le cas de NH_3 (3 σ) ou H_2O (2 σ) par exemple.

La géométrie des molécules et la valeur des angles entre liaisons sont aussi reliées de façon systématique aux états d'hybridation : sp = linéaire (180°) ; sp^2 = triangulaire plane (120°) ou simplement plane (90°) ; sp^3 = tétraédrique (109°). Outre le fait qu'aucune allusion à la répulsion des doublets électroniques ne soit mentionnée pour indiquer une différence possible des angles avec les valeurs théoriques, attribuer une géométrie plane avec des angles de liaison de 90° traduit une certaine méconnaissance de la géométrie possible des molécules dans l'espace. Dans le cas contraire, c'est le nombre de liaisons qui fixe la géométrie : deux liaisons, linéaire ; 3 liaisons, plane ; 4 liaisons, tétraédrique.

4. Conclusion

En se référant à la citation de Giordan et de Vecchi (1987), « *Savoir, c'est d'abord être capable d'utiliser ce qu'on a appris, de le mobiliser pour résoudre un problème ou clarifier une situation* », nous pouvons dire que les savoirs tant « procéduraux » que « déclaratifs » relatifs à l'hybridation, enseignés pendant la première année universitaire, sont loin d'être maîtrisés par de nombreux étudiants. Le sens donné au concept d'hybridation et à la représentation symbolique d'un état d'hybridation présente un écart assez important avec le savoir de référence enseigné. La combinaison linéaire d'OA et le recouvrement d'OA pour former une OM, ne sont pas présents dans l'esprit des étudiants. Le mode de raisonnement que la grande majorité d'entre eux met en œuvre pour parler de l'hybridation est le suivant : configuration électronique de l'atome dans son état fondamental \rightarrow recherche d'une configuration électronique en conformité avec la valence de l'atome \rightarrow formation d'une liaison (simple, double ou triple) sans considérer les conditions de symétrie pour le recouvrement \rightarrow hybridation si le nombre d'électrons célibataires ne permet pas la formation du nombre de liaisons identifié. Ceci est en accord avec, et complète, l'observation faite par

Taber (2002b). Pour expliquer cette mise en relation des concepts nous avons considéré que les étudiants ont utilisé une structure conceptuelle alternative « d'appariement des électrons ».

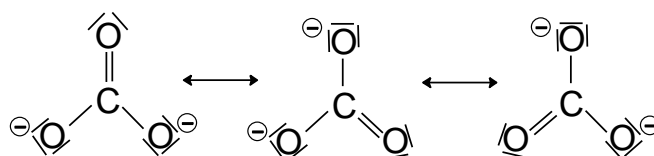
Si l'on utilise la typologie des obstacles aux apprentissages proposée par Taber (2005b), nous pouvons penser que, comme le modèle mental de "l'octet" (Taber, 1999), cette structure est un obstacle d'origine pédagogique dans le sens que cette idée, présente dans la structure cognitive, provient de l'enseignement reçu. Non seulement de l'enseignement du modèle de Lewis mais également de la représentation « visuelle » de la structure électronique des atomes en cases quantiques, utilisée dans l'enseignement Algérien dans un but purement symbolique. Cette représentation amène des étudiants à retenir seulement la réorganisation des électrons dans les cases quantiques, représentant une OA hybride ou pure, afin d'obtenir un certain nombre d'électrons célibataires en conformité avec la valence de l'atome et favorise l'idée de formation de paires électronique pour réaliser les liaisons. Cela peut résulter du fait, signalé par des étudiants ayant participé aux séquences d'activité lors d'un entretien improvisé, que comme les enseignants ne mettent pas beaucoup l'accent sur l'utilité de l'hybridation et la nécessité d'obtenir des orbitales hybrides équivalentes dans leur enseignement, cela n'est pas pris en compte par les étudiants. Il en résulte qu'ils ont du mal à donner du sens au concept, ce qui les conduit à une intégration conceptuelle déformée.

En partant de l'idée que les orbitales hybrides sont très utiles pour expliquer la géométrie des molécules, il nous semblerait plus pertinent d'introduire le concept mathématique d'hybridation, sans le symboliser à l'aide de cases quantiques, seulement après avoir parlé des différentes géométries possibles des molécules à un atome central à partir de la méthode VSEPR. Il conviendrait ensuite de discuter de la manière d'obtenir, à partir des orbitales s et p de symétries différentes d'un atome, de nouvelles orbitales équivalentes permettant de retrouver les angles de liaisons compatibles avec l'expérience.

CHAPITRE V

INTEGRATION CONCEPTUELLE DU MODELE QUANTIQUE : 2) LES ORBITALES MOLECULAIRES

La représentation traditionnelle des molécules repose sur le modèle de Lewis. Les atomes, représentés par leur symbole, sont reliés entre eux par des traits, simple, double ou triple, sensés représenter le partage de deux, quatre ou six électrons de valence par les deux atomes liés. Alors qu'un chimiste expérimenté sera capable de coordonner ces représentations avec les concepts de la mécanique quantique (recouvrement d'OA pour former des OM σ et π ; électrons délocalisés, déformation du « nuage » d'électrons, etc.), une telle représentation n'aura-t-elle pas tendance à suggérer à l'apprenti chimiste que les électrons de valence sont localisés entre les atomes ? Prenons l'exemple de l'ion CO_3^{2-} , il ne peut être représenté correctement en utilisant la modélisation de Lewis que par une « structure en résonance » faisant intervenir les 3 formules limites suivantes :



Pour un chimiste cela représente l'existence d'un squelette σ entre le carbone hybridé sp^2 et les atomes d'oxygène et un recouvrement latéral des OA p où se retrouvent de façon délocalisée les autres électrons, en respectant la règle de l'octet. La longueur de la liaison carbone – oxygène sera alors inférieure à la liaison $\text{C} = \text{O}$. Mais un apprenti chimiste y verra

peut-être le partage des 8 électrons en 2,66 électrons par liaison ou l'équivalence de chaque liaison carbone – oxygène à 1,33 liaison classique (doublet liant) (Bucat & Mocerino, 2009).

Dans ce chapitre nous allons tenter dans un premier temps d'analyser dans quelle mesure de futurs enseignants en fin de formation sont capables de mettre en relation les modèles de Lewis et quantique de la liaison covalente et de coordonner les représentations y afférant pour décrire les liaisons simple, double ou triple en termes d'orbitales moléculaires σ et π . C'est ensuite aux relations établies par les étudiants entre la stabilité des différentes liaisons et certaines de leurs caractéristiques que nous allons nous intéresser.

1. Présentation du questionnaire

Parmi les objectifs à atteindre à l'issue du tronc commun sciences exactes (soit à la fin de la deuxième année) figurent les compétences suivantes

** Décrire les divers modes de recouvrements des OA s et p ».*

** Représenter une structure électronique de molécules poly-atomiques simples, comportant des liaisons simples et /ou multiples et des éléments dans leurs différents états d'hybridation.*

** Indiquer quelques caractéristiques des liaisons simples et multiples (mode de formation, libre rotation ou non, stabilité, symétrie, etc.).*

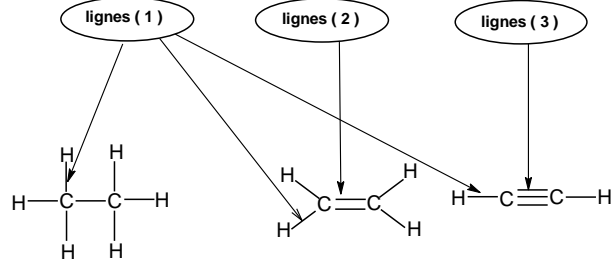
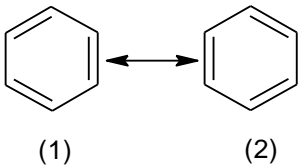
Dans le but d'analyser dans quelle mesure ces compétences ont été atteintes, un questionnaire a été soumis aux étudiants (Tableau 18). Son objectif est d'évaluer l'appropriation par les étudiants des connaissances relatives aux divers concepts abstraits (orbitales atomiques s et p et hybrides; orbitales moléculaires σ et π ; règles de combinaison entre OA s et p ; symétrie de recouvrement) à la base du modèle quantique de la liaison covalente. Concepts qui sont utilisés fréquemment en chimie organique pour l'établissement d'une corrélation entre la structure moléculaire et la réactivité. Le questionnaire a été élaboré en vue d'aborder de façon simple, sans avoir recours à un formalisme mathématique lourd, ces concepts fondamentaux.

La première question a pour objectifs d'analyser dans quelle mesure les étudiants sont capables de décrire, en termes d'orbitales moléculaires, la formation de simples liaisons dans le cas de molécules polyatomiques simples.

La deuxième question concerne la description en termes d'orbitales moléculaires des différentes liaisons existant dans des molécules comportant deux atomes de carbone liés entre eux par des liaisons simples ou multiples.

Dans la troisième question, il s'agit d'évaluer dans quelle mesure les étudiants sont capables de représenter en termes de recouvrement d'orbitales atomiques la formation des liaisons dans le cas des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène et de déterminer la géométrie des molécules mises en jeu. Elle s'inspire d'une question de l'ouvrage de Chimie physique, de Paul Arnaud (p.143 ; 1990).

Tableau 18 : Questionnaire

<p>Q1) Soit les molécules H₂, F₂, HF : Décrire en termes d'orbitales moléculaires (OM), la formation des liaisons correspondantes aux différentes molécules. Précisez dans chaque cas en la justifiant, la nature de la liaison (σ, π, covalente, non covalente, ...).</p>	<p>Q4) Nature des liaisons covalentes a) Caractéristiques des liaisons σ et π - Les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π (<i>oui, non</i>) Justifier votre réponse - La libre rotation est permise autour d'une simple liaison (<i>oui, non</i>) - elle ne l'est pas dans le cas de la double liaison (<i>oui, non</i>) Justifier vos réponses b) Caractéristiques des différents ordres de liaisons dans le cas d'une structure non cyclique. Comparer les caractéristiques des liaisons simple (C-C), double (C=C) et triple (C≡C) dans les structures de Lewis de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène, du point de vue de : - la stabilité (force ou énergie) : (C-C) > (C=C) > (C≡C) (<i>oui, non</i>) - la longueur : (C-C) > (C=C) > (C≡C) (<i>oui, non</i>) Justifiez vos réponses</p>
<p>Q2) Soit les molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène dont les formules développées sont représentées par les figures suivantes :</p>  <p>Décrire en termes d'orbitales moléculaires (OM), la formation des liaisons correspondant aux lignes 1, 2 et 3. Préciser si les lignes ont des significations identiques ou différentes pour les trois molécules</p>	<p>c) Caractéristiques des liaisons carbone-carbone dans le cas du benzène. - Comparer les caractéristiques des liaisons simple (C-C) et double (C=C) dans les structures de Lewis suivantes du benzène (représentation de Kekulé) :</p>  <p>du point de vue de : 1) la stabilité (force, énergie) : (C-C) > (C=C) (<i>oui, non</i>) 2) la longueur : (C-C) > (C=C) (<i>oui, non</i>) Justifiez vos réponses 3) Comparer les longueurs moyennes des liaisons simple (C-C) et double (C=C) dans l'éthane et l'éthylène avec celles du benzène en les justifiant. (C-C) éthane > (C-C) benzène (<i>oui, non</i>) (C=C) éthylène > (C=C) benzène (<i>oui, non</i>) Justifiez vos réponses</p>
<p>Q3) a) Représenter les trois structures de Lewis (éthane, éthylène, acétylène) en terme d'orbitales moléculaires. Pour la clarté, schématiser les liaisons π par des lobes, les liaisons σ par des vecteurs. b) Spécifier dans les tableaux ci après pour chaque cas : - la nature et le nombre des différentes liaisons - l'état d'hybridation des atomes de carbone - les orbitales atomiques mises en jeu et la nature de leur recouvrement - la géométrie de la molécule et les angles entre les liaisons</p>	

Consigne : Pour la description des liaisons, préciser les différents recouvrements d'orbitales atomiques (OA) et leurs éléments de symétrie. Précisez dans chaque cas en la justifiant, la nature de la liaison (σ , π , covalente, non covalente ...)

La quatrième question traite des caractéristiques des liaisons simples et multiples sous l'angle du modèle quantique. En effet, le modèle de Lewis laisse un certain nombre de faits inexplicables, tant en matière de stéréochimie (géométrie des molécules, rigidité des liaisons multiples) qu'en matière de réactivité (effets électroniques dans les structures). Il s'avère de plus, mal adapté à la description de structures d'un type intermédiaire, comme celle du benzène par exemple. Elle a pour objectif d'évaluer le degré de compréhension des étudiants quant aux caractéristiques des liaisons σ et π dans les différents ordres de liaisons en termes de symétrie (pourvue ou dépourvue de symétrie axiale), de localisation ou de délocalisation d'électrons, de stabilité (force) et de longueur.

2. Analyse des réponses relatives à la description des liaisons en termes d'OM

2.1- Les réponses attendues aux différentes questions

Question 1 : Description des liaisons H-H ; F-F et H-F

⇒ Description écrite :

- La liaison H-H est une liaison covalente simple. Elle se forme quand une OA (s) de H se recouvre avec une OA (s) d'un deuxième atome de H pour donner une OM σ représentative du doublet liant.

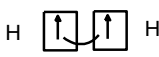
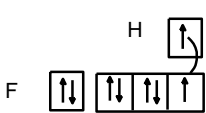
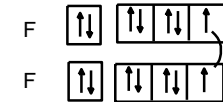
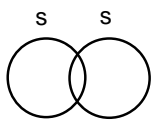
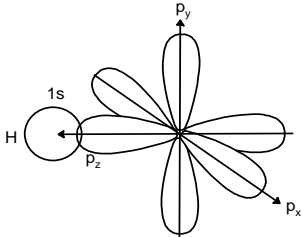
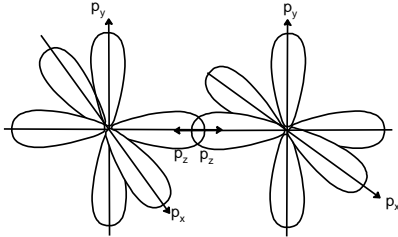
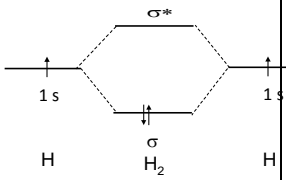
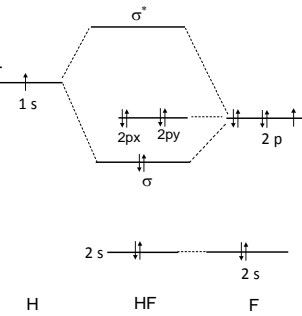
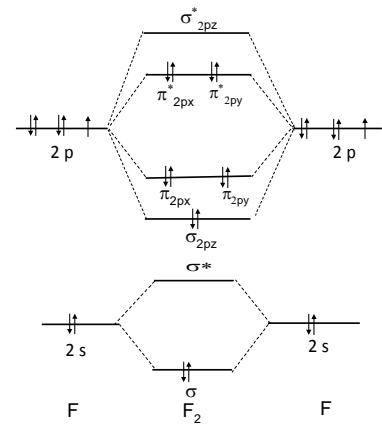
- La liaison F-F est une liaison covalente simple. Elle résulte d'un recouvrement axial des OA $2p_z$ des deux atomes de fluor pour donner un OM σ_z représentatives du doublet liant. Chacun des deux atomes fournit un électron célibataire de sa couche externe. (Eventuellement : les autres doublets électroniques non liants constituent les paires libres du schéma de Lewis)

- La liaison H-F est une liaison covalente simple. Elle résulte du recouvrement axial de l'OA s de l'hydrogène avec l'OA $2p_z$ du fluor pour engendrer une OM σ . Chacun des deux atomes fournit un électron célibataire de sa couche externe. (Eventuellement : les niveaux énergétiques des OA 1s (H) et 2p (F) étant voisins, en supposant que l'axe z est l'axe interatomique, ces deux OA remplissent les conditions pour un recouvrement axial et la formation d'une OM. Les autres doublets électroniques non liants constituent les paires libres).

⇒ *Autres représentations.*

Etant donné que les étudiants ont utilisé divers modes de représentation - Lewis, cases quantiques (CQ), recouvrement des orbitales atomiques (ROA) et diagramme de corrélation des niveaux d'énergie des OM (NE) – associés ou non à la description sous forme écrite, nous avons rassemblé dans le tableau 19 les réponses acceptables de ces représentations.

Tableau 19 : Autres représentations possibles des liaisons covalentes

	H₂	HF	F₂
Lewis	H—H	H— $\overline{\text{F}}$	$\overline{\text{F}}-\overline{\text{F}}$
CQ	H  H	F  H	F  F
ROA			
NE			

Question 2 : Description des liaisons figurant dans les représentations de Lewis de l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

⇒ *Descriptions écrites des différentes lignes représentant les liaisons*

Les lignes 1 correspondent à une liaison covalente simple C-H (notée σ). Elle résulte du recouvrement axial de l'OA s de l'hydrogène avec respectivement : une OA hybride sp^3 du carbone (cas des alcanes), une OA hybride sp^2 (cas des alcènes) ou une OA hybride sp (cas des alcynes). Ce recouvrement axial engendre une OM σ représentant un doublet liant. Chacun des deux atomes (C et H) fournit un électron célibataire de sa couche externe.

Les lignes 2 représentent une double liaison covalente assurée par deux doublets liants d'électrons communs aux deux atomes de carbone. Le recouvrement axial de deux orbitales atomiques hybridées sp^2 appartenant à chacun des atomes de carbone conduit à la formation d'une OM (ou liaison) σ représentant un doublet liant. Le recouvrement latéral des deux orbitales p_y non hybridées de chacun des atomes conduit à la formation d'une OM (ou liaison) π représentative d'un deuxième doublet liant. Ce recouvrement latéral n'est possible que si leurs axes sont parallèles.

Les lignes 3 représentent une triple liaison covalente assurée par trois doublets liants d'électrons communs aux deux atomes de carbone. Une OM (ou liaison) σ est formée à partir d'un recouvrement axial de deux orbitales atomiques hybridées sp appartenant à chacun des deux atomes de carbone et contenant chacune un électron. Les deux OM (ou liaisons) π sont formées à partir du recouvrement latéral des orbitales atomiques non hybridées p_x et p_y présentes sur chaque carbone et ayant des axes parallèles. Leurs plans de symétrie sont orthogonaux et se coupent selon l'axe de la liaison.

⇒ *Autres représentations*

Tableau 20 : Autres représentations possibles des liaisons simples et multiples

	Liaison C-H : éthane	C = C : éthylène	C \equiv C : acétylène
C.Q.			
ROA			

Comme pour la question précédente, les étudiants préfèrent utiliser d'autres modes de représentation que la description écrite attendue : cases quantiques et recouvrement d'orbitales atomiques. Les réponses acceptables de ces représentations sont rassemblées dans le tableau 20.

Question 3 : Représentations du recouvrement des orbitales atomiques et géométries des molécules.

Les réponses attendues sont rassemblées dans les tableaux 21(question 3. a) et 22(question 3. b)

Tableau 21 : Représentations des trois structures de Lewis (éthane, éthylène, acétylène)

molécules	représentations
éthane	
éthylène	
acétylène	

Tableau 22 : Caractéristiques des molécules

	Ethane	Ethylène	Acétylène
Nature et nombre des liaisons	- C- H : 6 (σ) - C -C : 1 (σ)	- C- H : 4 (σ) - C - C : 1 (σ) - C - C : 1 (π)	- C- H : 2 (σ) - C - C : 1 (σ) - C - C : 2 (π)
Etat d'hybridation des carbones	sp^3	sp^2	sp
Orbitales mises en jeu et nature du recouvrement	- recouvrement axial de 1 OA $s_{(H)}$ + 1 OA $sp^3_{(C)}$ - recouvrement axial de 2 OA $sp^3_{(C)}$	- recouvrement axial de 1 OA $s_{(H)}$ + 1 OA $sp^2_{(C)}$ - recouvrement axial de 2 OA $sp^2_{(C)}$ - recouvrement latéral des OA $p_{y(C)}$ d'axes parallèles	- recouvrement axial de 1 OA $s_{(H)}$ + 1 OA $sp_{(C)}$ - recouvrement axial de 2 OA $sp_{(C)}$ - recouvrement latéral des OA $p_{x(C)}$ et $p_{y(C)}$ d'axes parallèles
Géométrie de la molécule	2 tétraèdres accolés	Triangulaire Plane : 3 axes coplanaires	Linéaire
Angles entre liaisons	$109^\circ 28'$	120°	180°

Question 4 : Caractéristiques des liaisons covalentes.

Q4.a : Caractéristiques des liaisons σ et π

- Oui, les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π car la zone de recouvrement des orbitales, et donc la densité électronique entre les noyaux, est plus grande dans le cas des liaisons σ (caractérisées par une symétrie axiale) que dans le cas des liaisons π (caractérisées par un plan nodal de symétrie).

- La libre rotation est permise autour d'une simple liaison en raison de la symétrie axiale de l'OM σ . Cela permet aux deux atomes de tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de la liaison. Elle ne l'est pas dans le cas de la double liaison en raison du recouvrement latéral des deux orbitales p d'axes parallèles conduisant à une OM π caractérisée par un plan nodal de symétrie.

Q4.b : Caractéristiques des différents ordres de liaisons

- Non, car pour discuter des énergies relatives des liaisons simples, doubles ou triples, il faut tenir compte du nombre de liaisons σ (recouvrement axial) et de liaisons π (recouvrement latéral) qui les constituent. Par conséquent $E(\text{C-C})$ (recouvrement axial de deux OA sp^3) $<$ $E(\text{C=C})$ (recouvrement axial de deux OA sp^2 et un recouvrement latéral de deux OA p) $<$ $E(\text{C}\equiv\text{C})$ (recouvrement axial de deux OA sp et deux recouvrements latéraux d'OA p).

- Oui, la longueur de la liaison est fonction du mode de recouvrement où l'influence des différents états d'hybridation joue un rôle prépondérant. Plus l'énergie de liaison est forte, plus la liaison est courte, donc : $l(\text{C-C}) > l(\text{C=C}) > l(\text{C}\equiv\text{C})$.

Q4.c : Caractéristiques des liaisons carbone-carbone dans le cas du benzène

- *Q4.c1* : Non, dans le benzène, toutes les liaisons carbone-carbone sont identiques et donc leur stabilité également. Ceci résulte de la délocalisation des électrons π qui modifie l'énergie et la longueur des liaisons en leur donnant un caractère intermédiaire entre une simple liaison (σ pure) et une liaison double. Les six orbitales p non hybridées des six carbones trigonaux, au lieu de se recouvrir deux par deux pour former trois doubles liaisons, fusionnent pour constituer un nuage électronique réparti équitablement entre tous les atomes de carbone.

- *Q4.c2* : La délocalisation modifie la longueur des liaisons en leur donnant un caractère intermédiaire. Ainsi, dans le benzène, toutes les liaisons carbone – carbone sont identiques et ne sont ni simples ni doubles mais intermédiaires entre les deux : plus courte qu'une simple liaison pure mais plus longue qu'une double liaison pure.

- $Q4c3$: Pour répondre à cette question, les étudiants doivent savoir qu'il n'existe pas de liaisons C – C ou C = C dans le benzène mais des liaisons carbone – carbone identiques ayant des caractéristiques intermédiaires entre ces deux ordres de liaison. Ce qui peut s'expliquer en considérant que les doublets π ne sont pas localisés sur les trois liaisons particulières du cycle mais délocalisés sur l'ensemble des six liaisons. Par conséquent :



Expérimentalement : (C – C) éthane = 0,154 nm ; (C=C) éthylène = 0,135nm, (Carbone – Carbone) benzène = 0,146nm.

2.2. La description par les étudiants de la formation de liaisons simples (*Question 1*)

La description de la formation de ces liaisons est réalisée de différentes manières (tableau 23).

Tableau 23 : Les différentes catégories de description utilisées


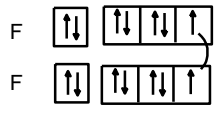
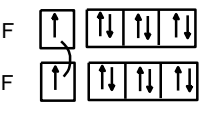
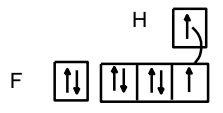
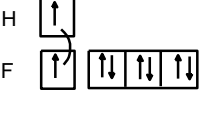
Catégorisation	CQ	NE	OM	Phrases écrites	Représentation de Lewis	NR+ autres
Réponse en nombre	72	32	25	14	40	21
Réponse en %	51	24	18	10	28	15

Elle est majoritairement (pour 52% des étudiants de la population testée) schématisée sous forme de cases quantiques (CQ). La représentation sous forme de diagramme de corrélation des niveaux d'énergie (NE) apparaît ensuite dans 24% des descriptions données par les étudiants dans le cas de H_2 mais seulement 14% lorsque le fluor intervient, puis 18% font intervenir la schématisation du recouvrement d'orbitales atomiques (ROA). Ces différentes représentations peuvent intervenir seules ou associées et dans 28% des cas elles sont accompagnées d'une représentation de Lewis des molécules. En ce qui concerne la description sous forme de traces écrites, si 10% sont formulées, conformément à la demande, sous forme de phrases mais associées à la schématisation sous forme de CQ ou de ROA, d'autres formulations plus brèves accompagnent les diverses représentations. Enfin, 15% des étudiants ne donnent pas de réponses ou des réponses difficilement interprétables.

Descriptions en utilisant les cases quantiques (CQ)

Alors qu'il est demandé une description des liaisons en termes d'OM, 52% des étudiants utilisent une schématisation sous forme de cases quantiques (tableau 24), accompagnée cependant de brèves informations écrites (dont 36% sous cette seule forme et 16% en association avec la description en ROA ou NE).

Tableau 24 : Descriptions sous forme de cases quantiques

		NR
N = 72		
		
N = 63	N = 6	3
		
N = 63	N = 6	3

La liaison H-H

Si le recouvrement des orbitales n'est pas cité explicitement, il semble être schématisé pour la totalité des représentations en CQ, par une flèche reliant les deux cases s_1 , s_2 . La majorité des étudiants évoque, en parallèle à la schématisation, la participation de chaque atome d'hydrogène par un électron à la construction de la liaison, sans pour autant mentionner la formation d'un doublet liant. Cependant, ce doublet apparaît dans la structure de Lewis qui accompagne, dans 29% des cas, la représentation en case quantique. Enfin, dans les traces écrites, la liaison est dénommée σ covalente « *parce qu'elle est du genre s-s* ».

Les liaisons F-F et H-F

Dans le cas de la molécule F_2 , dans 82% des schématisations en cases quantiques, l'appariement entre deux électrons célibataires des cases p est représenté par une flèche. Cette participation d'un électron de chaque atome à la formation de la liaison est souvent évoquée en parallèle à cette schématisation. Toutefois, la couche de valence de l'atome de fluor est mal représentée par certains, car schématisée par 3 OA p seulement. Cela laisse supposer qu'ils ne prennent pas en compte la sous couche s, et cette représentation donne deux doublets libres uniquement au fluor.

Pour quelques étudiants (au nombre de 6), la liaison est dite, comme pour H_2 : σ covalente genre s-s. Pour la schématiser, ils montrent par des flèches le passage d'un électron de la sous couche s vers p de manière à avoir un électron célibataire dans la case s et une sous couche p complète (certains parlent « *d'une hybridation sp* »). Les deux électrons s des deux atomes de fluor sont ensuite appariés. Le terme covalent semble donc être pour certains le qualificatif d'une liaison genre (s/s) comme dans H_2 .

Descriptions sous forme écrite

Ont été rassemblés dans le tableau 25 les nombres d'occurrences des mots clés relevés dans les descriptions des différentes liaisons, soit uniquement sous forme écrite, soit dans les traces écrites accompagnant les autres représentations des liaisons données par les étudiants.

La première constatation est, alors qu'il est demandé aux étudiants de décrire la formation des liaisons en terme d'orbitales moléculaires, que la quasi majorité (98%) des descriptions n'y fait pas référence. En considérant le nombre d'occurrences des mots clés il est possible de simuler la description des liaisons réalisée par les 119 étudiants qui ont répondu.

Tableau 25 : Nombre de mots clés figurant dans toutes les traces écrites

Mots clés		H ₂	F ₂	HF
covalente		43	47	21
σ , covalente		36	38	
σ		18	15	40
recouvrement (s-s) et axial (p-p et s-p)		37	42	32
OM		2	2	2
Autres mots clés	simple	13	15	
	doublet liant	18	15	9
	mise en commun e ⁻	23	28	
	duet/octet	18	40	4
	hydrogène	7		3
	non covalente			18

Pour les molécules H₂ et F₂ les liaisons entre atomes sont avant tout covalentes (environ 67%), de type σ (45%), obtenues par recouvrement des orbitales s des atomes d'hydrogène ou par recouvrement axial d'orbitales p du fluor (environ 33%). Par contre, dans le cas d'HF, la liaison est de type σ (34%), obtenue par recouvrement axial des orbitales s de l'hydrogène et p du fluor (23%). Elle est considérée comme étant covalente par 18% des étudiants et non covalente par d'autres (environ 15%) par suite de la différence d'électronégativité entre les deux atomes constituant la molécule.

Par rapport aux mots clés figurant dans les réponses attendues on constate que :

- le terme de simple liaison est peu mentionné (par environ 12% des étudiants), et que beaucoup omettent de citer la nature des OA mises en jeu et leur symétrie de recouvrement ;
- la mise en commun d'électrons conduisant à la formation d'un doublet liant n'est mentionnée que pour H₂ et F₂ et seulement par environ 15% des étudiants ;
- la référence au modèle de Lewis est présente dans les descriptions aussi bien par la mise en commun d'électrons (environ 22%), comme indiqué dans la réponse attendue, qu'en ce qui

concerne le respect de la règle du duet (15%) et surtout de l'octet (34%) dans le cas de la molécule F_2 , pour justifier les doublets libres figurant sur la représentation de Lewis.

En outre, ont été relevées certaines conceptions chez quelques étudiants :

- une liaison covalente est uniquement une liaison non polaires : « *La liaison F-F est covalente parce que les deux F ont la même électronégativité* » ;

- une liaison hydrogène est la liaison entre deux atomes d'hydrogène résultant de la mise en commun de deux électrons ou la liaison entre un atome d'hydrogène électropositif et un atome de fluor électronégatif.

Descriptions sous forme de diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie (NE)

Sur les 32 étudiants utilisant de telles descriptions, 28 représentent le diagramme énergétique de la molécule H_2 , 26 celui de la molécule F_2 et 20 celui de HF. Sept autres étudiants donnent uniquement la structure électronique des molécules. Des exemples des différents types de représentations caractéristiques sont rassemblés dans le tableau 26.

- Dans le cas de la molécule H_2 , 11 diagrammes sur 28 sont représentés de façon correcte. Pour 7 représentations, le niveau énergétique de l'OM liante est correctement positionné mais l'OM antiliante n'est pas représentée. On peut considérer cette représentation comme partiellement correcte. Par contre 10 représentations sont incorrectes car, soit le niveau d'énergie de l'OM liante est le même que celui des OA (donc il n'y a pas stabilisation par recouvrement des OA) ou il lui est supérieur (donc déstabilisation du système). Le principe de formation d'une OM (ou liaison) σ liante à laquelle correspond une forte densité électronique entre les noyaux entraînant une attraction noyaux - électrons stabilisante est loin d'être compris.

- Dans le cas des molécules où l'atome de fluor intervient, la configuration électronique de cet atome est rarement donnée. On relève pour F_2 un faible nombre de représentations correctes (N=4) du type de celle figurant dans le tableau. Un deuxième type de représentation (N= 5), non totalement correct car le niveau d'énergie de l'OM liante σ_z n'est pas correctement positionnée, a été identifié. Il est peut être dû à une analogie réalisée par les étudiants avec le diagramme de N_2 pour lequel il y a inversion entre le niveau d'énergie de l'OM liante σ_z et celui des OM π_x et π_y . On considèrera donc ces représentations comme partiellement correctes. Par contre pour les 17 autres représentations le positionnement relatif des niveaux d'énergie des OA et des OM est totalement incohérent.

Tableau 26: Descriptions sous forme de diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie

H₂		
N= 11	N=7	Divers : N=10
F₂		
N= 4	N= 5	Divers : N=17
HF		
N= 2	Divers : N=18	

- pour HF aucune des représentations n'est correcte. Pour les deux premières le recouvrement des OA 1s de l'hydrogène et 2p du fluor est bien envisagé. Cependant, pour la première, les doublets semblent être placés sur les OA p du fluor qui seraient stabilisées du point de vue énergétique, et pour la deuxième, le niveau d'énergie de l'OM liante est supérieur aux niveaux d'énergie des OA. Un troisième type de représentation ne met en jeu que les OA s des deux atomes pour la formation des OM. Cela confirme l'idée déjà rencontrée que les liaisons faisant intervenir l'atome de fluor sont de type s – s.

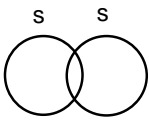
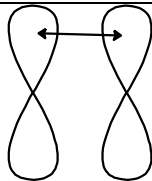
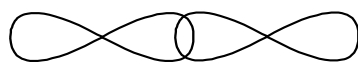
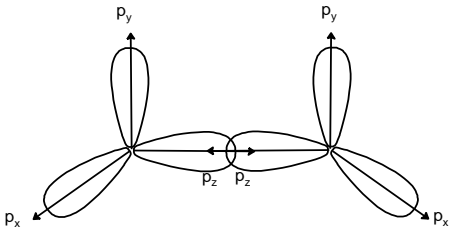
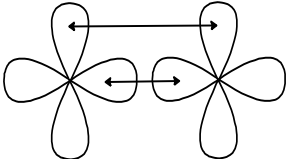
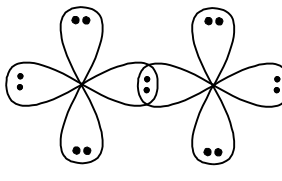
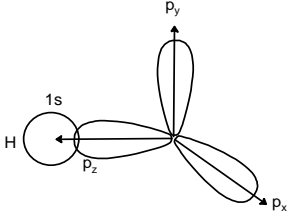
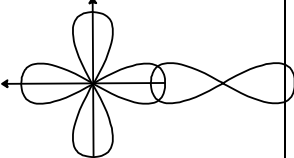
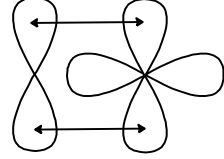
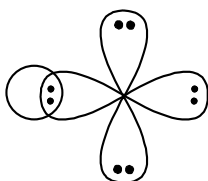
Les représentations uniquement sous la forme des structures électroniques des molécules données par 7 étudiants ne sont satisfaisantes que pour H₂ (σ_{1s}^2). Dans le cas où l'atome de

fluor intervient, elles sont incorrectes : par exemple pour F_2 , $1\sigma^2 1\sigma^{*2}, 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 2\pi_x^2 2\pi_x^{*2}$ ($\pi_y^2 \pi_y^{*2}, \pi_z^1 \pi_z^{*1}$) au lieu de $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$. On notera que les étudiants font figurer les électrons des couches internes qui n'interviennent donc pas dans la formation des liaisons.

Descriptions sous forme de recouvrement d'orbitales (OM)

De telles schématisations ont été proposées par 26 étudiants, soit seules (8), soit associées à d'autres représentations : 14 CQ et 4 NE). Ces schématisations ont été répertoriées dans le tableau 27.

Tableau 27 : Représentation des recouvrements orbitales

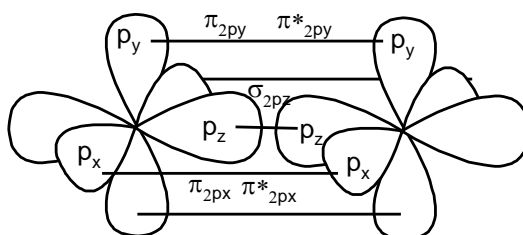
H₂				
	N=22	N= 4		
F₂				
	N=5	N=3	N=13	
HF				
	N=6	N= 5	N=3	N=11

La liaison H-H

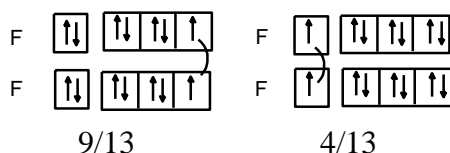
Elle est majoritairement (22/26) représentée, plus ou moins correctement, par la participation de deux OA s de symétrie approximativement sphérique. Dans certains cas la surface de recouvrement est omise et les électrons de liaison sont mal positionnés par rapport à cette surface. Mais d'autres schématisations de la liaison σ (4/26) font intervenir le recouvrement, soit axial, soit latéral de deux OA s de symétrie axiale (type p).

La liaison F-F

La liaison F-F est une liaison σ . Si la structure de Lewis est bien représentée et le recouvrement axial p_z / p_z entre les deux atomes de fluor schématisée par certains, les orbitales p sont représentées de façon incomplète : trois demi orbitales atomiques (p_x, p_y, p_z) orthogonales. Pour d'autres, la description semble schématisée par un recouvrement axial et un recouvrement latéral de deux OA p, la troisième est oubliée. Peut-être est-ce un souvenir incomplet de la représentation ci-dessous rencontrées parfois dans les ouvrages pour illustrer la mise en relation avec les niveaux d'énergie des OM :



Mais la majorité des représentations (13/21) correspond à une schématisation où apparaissent 4 orbitales identiques, dont le type n'est pas précisé, disposées dans un plan et de façon orthogonale. Elles sont accompagnées de la structure de Lewis de la molécule et des deux types de représentations suivants en cases quantiques :



Il semble donc que la nature des OA qui se recouvrent pour former la liaison covalente importe peu (elles peuvent-être aussi bien s que p), le but de ces représentations est de montrer que, en conformité avec la représentation de Lewis, le recouvrement de deux orbitales conduit à un doublet liant, chacune des orbitales restantes contient des doublets libres.

La liaison H-F

La formule de Lewis de la molécule accompagnant la schématisation est bien représentée (avec 3 dnl et un dl) et la liaison H-F est dénommée liaison σ . Dans certaines représentations (6), le recouvrement axial s / p_z entre H et F est bien mentionné, mais le fluor est comme dans le cas précédent, schématisé par trois demi orbitales atomiques (p_x, p_y, p_z) uniquement. Dans d'autres représentations (8) les OA s ont une symétrie axiale et le fluor représenté

seulement par deux OA p orthogonales (ou 4 OA de nature indéterminée ?). Comme dans le cas précédent le recouvrement entre les orbitales est soit axial, soit latéral. On retrouve également plusieurs représentations (11/25) montrant le recouvrement axial d'une OA s avec une OA de nature indéterminée conduisant à un doublet liant, les 3 autres doublets libres se trouvant sur 3 autres OA identiques.

Commentaire

Si les orbitales s sont majoritairement représentées avec une symétrie sphérique, aucun des étudiants qui utilisent la représentation en recouvrement d'orbitales atomiques ne représente les orbitales p de façon correcte. Ces étudiants, soit ne maîtrisent pas la forme géométrique des orbitales atomiques, soit la notion d'orbitale atomique elle-même leur est étrangère, en particulier pour ceux qui associent aux cases quantiques, quelle que soit leur nature, des OA identiques.

Discussion

Dans le but évident d'éviter une description des liaisons sous forme écrite en termes de recouvrement d'orbitales atomiques (ROA) et d'OM σ , les étudiants utilisent dans leur majorité plusieurs sortes de représentations. Si, dans les traces écrites, les trois liaisons sont considérées comme étant des liaisons σ , on observe une différence entre les liaisons entre atomes identiques (H-H et F-F), considérées comme covalentes, et celle entre atomes d'électronégativités différentes (HF) où le caractère covalent est mis en doute.

Le remplacement de la description en ROA par d'autres représentations confirme la confusion qui tend à assimiler une OA à une case quantique (Nakiboglu, 2003 ; Cervellati & Perugini, 1981, Nicoll, 2001, Taber 1997, 2002a ; Tsaparlis & Papaphotis, 2002, Stefani & Tsaparlis, 2009) ; ou à un niveau d'énergie (Cervellati & Perugini, 1981). Cette relation avec les niveaux d'énergie et les cases quantiques résulte vraisemblablement de l'enseignement reçu qui accorde une grande part aux cases quantiques et aux diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie (ou diagramme des OM) et à leur exploitation (Dumon & Sauvatre, 1995).

Le recouvrement des OA des orbitales s des atomes d'hydrogène (H_2), le recouvrement axial d'orbitales p du fluor (F_2) et le recouvrement axial des orbitales s de l'hydrogène et p du fluor (HF) n'est mentionné dans les traces écrites que par environ $\frac{1}{4}$ des étudiants. Ils sont par contre moins nombreux à en donner une schématisation correcte pour H_2 , par la participation de deux OA s de symétrie approximativement sphérique, et aucun lorsque le fluor est présent. Bien que la symétrie sphérique des OA s ne soit pas prise en considération par quelques

étudiants, ce qui pose problème c'est la représentation des orbitales p. Le fait que celles-ci possèdent deux lobes de signes opposés est absent de l'esprit des étudiants.

La mauvaise perception de ce que représente une orbitale atomique se retrouve dans les schématisations des OA du fluor pour les molécules F-F et H-F par 4 demi-orbitales identiques, dont le type n'est pas précisé, disposées dans un plan, de façon orthogonale et contenant chacune un doublet électronique liant ou libre. Ce qui semble important pour ces étudiants c'est d'obtenir une répartition des électrons conforme à la représentation de Lewis. Pour ceux qui utilisent la représentation en cases quantiques, l'important c'est d'apparier des électrons célibataires pour former une liaison. Dans le cas des liaisons F-F et H-F, cet appariement illustré par des flèches reliant les différentes cases, peut se faire aussi bien à partir d'un recouvrement s/s que d'un recouvrement p/p (cas de F-F) et d'un recouvrement s/s ou s/p (cas de H-F).

La description sous forme de diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie laisse paraître également plusieurs difficultés dans la compréhension de la relation entre la formation d'une liaison σ et les niveaux d'énergie associés à la formation d'une OM. Le positionnement des niveaux d'énergie des OM supposées liantes, inchangés ou supérieurs à celui des OA qui se recouvrent, montre que le principe de stabilisation (OM liantes) ou déstabilisation (OM antiliantes) du système n'est pas pris en considération. A cela s'ajoute, dans les molécules faisant intervenir le fluor, le positionnement généralement incohérent des niveaux d'énergie relatifs des OA et des OM et l'absence d'association des doublets libres de la représentation de Lewis à ceux présents sur les OM σ , σ^* et π , π^* , globalement non liantes (cas de F₂), ou sur les OA 2s et 2p inchangées du fluor (cas de HF).

Il apparaît ainsi qu'après enseignement en première et deuxième année d'université, les étudiants de troisième année ont une mauvaise perception des notions d'orbitales atomiques et moléculaires et n'établissent pas de lien correct entre la représentation de Lewis et le modèle quantique.

2.3. Description de la formation des liaisons correspondantes aux lignes 1, 2 et 3 (Question 2)

Pour cette question, le taux de non réponse est important (34%). Sur les 93 étudiants ayant répondu, 55 (59%) donnent une description sous forme de cases quantiques et 38 (41%) la schématise sous forme de ROA. Ces représentations sont parfois accompagnées de traces écrites, mais peu d'étudiants donnent la description demandée en termes d'OM. Le recours à

l'utilisation de schématisations qui leur sont familières (en particulier les cases quantiques) peut s'expliquer par le fait qu'elle leur demande moins d'effort qu'une description uniquement écrite.

Descriptions sous forme des traces écrites

Ont été rassemblés dans le tableau 28 les mots clés relevés dans les descriptions sous forme de traces écrites accompagnant les diverses représentations des liaisons données par les étudiants.

Tableau 28 : Nombre de mots clés figurant dans toutes les traces écrites

Mots clés		C-H	C=C	C≡C
Covalente		21		
σ		14		
$\sigma + n\pi$			10	13
recouvrement axial		25	44	46
<i>dont recouvrement axial (p-p ou s-p)</i>		25	27	32
recouvrement latéral (p-p)		x	23	44
Autres mots clés	simple	05		
	mise en commun e^-	02		
	hydrogène	06		

Comme cela a été constaté pour la question précédente, aucune description ne fait référence à la formation des liaisons en termes d'orbitales moléculaires. La simulation de cette description (réalisée par les 93 étudiants) en fonction du nombre d'occurrences de mots clés serait la suivante :

- Dans l'éthane, la liaison C-H est covalente (23%), obtenues par recouvrement axial (s-p) de l'orbitale s_H avec l'orbitale p_C (21%), de type σ (12%). Par contre cette liaison n'est pas décrite dans les cas de l'éthylène et de l'acétylène ;

- Dans la description des liaisons multiples, le terme de covalente n'apparaît pas. La ligne 2 (C = C) est obtenue par un recouvrement axial (47%) de type p-p ou s-p (environ 29%) et un recouvrement latéral entre deux orbitales p (25%) conduisant à une liaison de type $(\sigma + \pi)$ (11%). La ligne 3 (C≡C) résulte d'un recouvrement axial (49%) de type p-p ou s-p (34%) et d'un recouvrement latéral de deux OA p (47%). Elle correspond à une liaison de type $(\sigma + 2\pi)$ (14%)

Par rapport aux mots clés figurant dans les réponses attendues on constate que :

- si le terme de simple liaison est peu mentionné pour la liaison C-H (par environ 05% des étudiants), ceux de double et triple liaisons sont complètement omis ;

- si la référence à la symétrie de recouvrement axial menant à la formation des liaisons σ est mentionnée dans le cas des liaisons multiples, la nature des OA (s/sp^n) (sp^n/sp^n) mises en jeu n'est citée par aucun étudiant ;

- la mise en commun d'électrons conduisant à la formation d'un doublet liant n'est mentionnée que par 2 étudiants et seulement pour la liaison C-H dans le cas de l'éthane.

Comme cela a été signalé dans le chapitre 3, on constate que le terme de « liaison covalente » est réservée à la liaison simple C – H, liaison dénommée par certains « liaison hydrogène », et on relève chez 3 étudiants une conception selon laquelle la liaison C = C est une liaison sp^2 et la liaison C \equiv C une liaison sp^3 .

Descriptions en utilisant les cases quantiques

Les réponses des étudiants pour les différentes lignes sont classées en différentes catégories et reportées dans le tableau 29. Les représentations données sont des cas d'exemples représentant la catégorie concernée. Le chiffre entre parenthèses indique le nombre d'étudiants concernés par la catégorie de réponse.

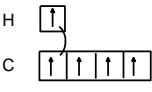
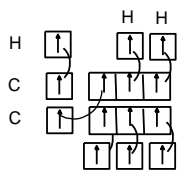
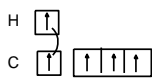
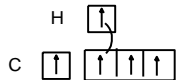
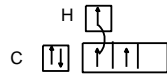
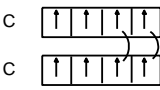
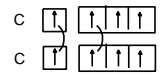
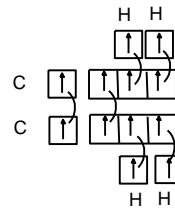
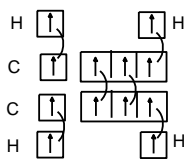
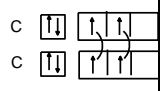
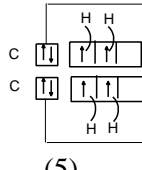
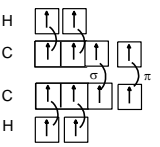
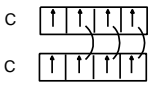
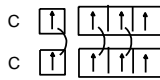
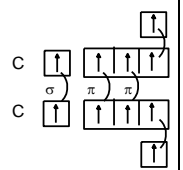
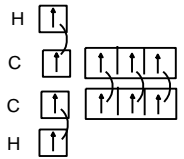
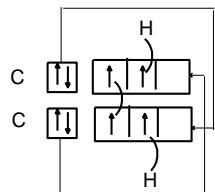
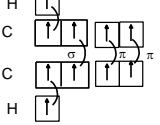
Trois grandes catégories de représentations des différentes « liaisons » ont été identifiées.

- une catégorie que nous avons dénommée « hybridation », où la redistribution des électrons correspondant aux différents états d'hybridation du carbone est le plus souvent décrite sous forme de 4 cases quantiques équivalentes, ce qui, conformément à l'enseignement reçu, n'est correct que pour l'état sp^3 (N = 21). Il semble que pour ces étudiants, ce qui est important, c'est d'obtenir dans tous les cas les 4 électrons célibataires nécessaires à la formation de 4 liaisons. Deux étudiants donnent toutefois une représentation en cases quantiques conforme à l'enseignement reçu : 3 cases équivalentes pour sp^2 et une case p non hybridée, 2 cases équivalentes pour sp et deux cases p non hybridées ;

- une catégorie dénommée « excitation s – p du carbone », où l'état d'hybridation correspond au transfert ou à l'excitation d'un électron d'une sous couche s à une sous couche p de façon à obtenir un nombre d'électrons célibataires en conformité avec la valence du carbone (N = 23 pour l'éthane et l'éthylène et 26 pour l'acétylène);

- une catégorie dénommée « structure C initiale », pour laquelle la représentation de la structure électronique du carbone n'est pas modifiée car possédant deux électrons non appariés (N = 9 puis 6).

Tableau 29 : les différentes représentations des liaisons en cases quantiques

Hybridation	« excitation » s – p du carbone			structure C initiale	
Ethane (Liaison C – H)					
 (23)	 (10)	 (11)	 (2)	 (9)	
(23)	(23)			(9)	
Ethylène (Liaison C = C)					
 (21)	 (11)	 (5)	 (7)	 (4)	 (5)
 (2)					
(23)	(23)			(9)	
Acétylène (Liaison C ≡ C)					
 (21)	 (7)	 (4)	 (15)		
 (2)					
(23)	(26)			(6)	

Description de la liaison C-H (lignes 1)

En ce qui concerne les représentations de la catégorie « hybridation », la liaison C – H n'est explicitement schématisée par tous que dans le cas de l'éthane, contrairement aux liaisons carbone – carbone schématisées par tous dans les représentations relatives à l'éthylène et l'acétylène. Pour ces molécules, la formation des liaisons C – H par le recouvrement d'une OA hybride sp^2 ou sp du carbone avec 1 OA s de l'hydrogène n'est schématisée que par les deux étudiants ayant donné une représentation correcte. On peut cependant supposer que pour les autres, comme pour l'éthane, les liaisons C – H sont

obtenues par la mise en commun d'un électron 1s de l'hydrogène avec 1 électron d'une « orbitale hybride » non utilisée.

Dans le cas de la catégorie « excitation s – p du carbone », les liaisons C-H sont représentées pour les 3 molécules comme résultant de l'appariement d'un électron 1s de l'hydrogène avec, soit 1 électron 2s du carbone (genre s/s : 7 occurrences), soit avec 1 électron célibataire 2p du carbone (genre s/p : 12 occurrences). Il en est de même de la simple liaison C – C qui résulte de la mise en commun d'un électron 2s d'un carbone avec 1 électron 2p de l'autre (10 occurrences).

Enfin, lorsque la représentation en cases quantiques de la structure électronique initiale du carbone est conservée, la liaison C – H est représentée par la mise en commun de l'électron 1s de l'hydrogène avec 1 électron célibataire de la sous couche 2 p du carbone. Le carbone n'est pas hybridé car possédant des électrons non appariés et, pour ces étudiants, l'hybridation « *C'est la fusion entre les OA s et p pour donner une liaison σ* ». A noter que, dans le cas de l'éthane une telle représentation ne permet pas d'interpréter la tétravalence du carbone.

A la question « *préciser si les lignes 1 ont des significations identiques ou différentes pour les trois molécules* », les réponses sont caractérisées par une abstention importante. Ils ne sont que 7 à préciser que les lignes 1 ont des significations identiques, car ce sont des liaisons σ . Alors que 11 étudiants optent pour des significations différentes car elles diffèrent par leur mode de formation : les hydrogènes sont liés à des carbones hybridés différemment ou elles résultent d'un recouvrement, (H/ p_x), dans l'éthane ; (H/ p_y), dans l'éthylène et (H/ p_z) dans l'acétylène.

Description des lignes 2 et 3 : liaisons multiples carbone – carbone

Sur les 23 représentations en cases quantiques, seules 2 signalent explicitement la formation d'une liaison σ entre les deux atomes de carbone par recouvrement des OA hybrides (sp^2 ou sp) et de une ou deux liaisons π par recouvrement des OA p non hybridées. Les autres représentent la formation des liaisons double et triple en utilisant la schématisation en cases quantiques de l'état d'hybridation sp^3 sous la forme de quatre OA équivalentes contenant chacune un électron célibataire. A partir de là ils construisent les liaisons par appariement d'électrons des deux atomes de carbone : 2 électrons de chacun des atomes sont mis en commun pour former la double liaison C = C et 3 pour la triple liaison C \equiv C. Cela traduit une non maîtrise de la notion d'hybridation et de sa représentation en cases quantiques

ainsi qu'une non prise en considération des conditions de recouvrement pour la formation des OM (ou liaisons) σ et π .

Pour 23 étudiants (26 dans le cas de l'acétylène), l'hybridation se résume à l'excitation d'un électron d'une sous couche s à une sous couche p, sans différenciation entre les différents états possibles. A partir de l'état excité du carbone, 16 (cas de $C = C$) ou 11 (cas de $C \equiv C$) d'entre eux schématisent la formation d'une liaison genre « s/s » en reliant les cases 2s des deux atomes de carbone et de liaisons genre p_x/p_x (cas de $C = C$) et p_y/p_y (cas de $C \equiv C$) en reliant les électrons célibataires des cases p des deux carbones. Bien que cela n'apparaisse de façon explicite que dans quelques schématisations, sous la forme écrite ($\sigma + \pi$) pour $C = C$ et ($\sigma + 2\pi$) pour $C \equiv C$, on peut supposer que pour tous ces étudiants, la liaison type s/s correspond à une liaison σ et les liaisons type p/p à des liaisons π . Les 7 autres (cas de $C = C$) considèrent que les liaisons multiples s'obtiennent uniquement par la mise en commun d'électrons des sous couches p. L'appariement entre les électrons $1s_{(H)}$ et $2s_{(C)}$ est réservé à la formation d'une liaison C – H. Dans le cas de l'acétylène, vraisemblablement parce que le nombre d'électrons p célibataires permet d'interpréter la formation d'une triple liaison, ils sont 16 à adopter ce point de vue. Ici aussi on constate une méconnaissance des conditions de symétrie (axiale ; latérale) relatives au recouvrement des orbitales conduisant à la formation d'une liaison σ ou π .

Quelques étudiants (9 pour l'éthylène et 6 pour l'acétylène) considèrent que le carbone n'a pas besoin d'être hybridé. Ils partent de la configuration électronique des deux atomes de carbone dans leur état fondamental. La schématisation de la formation des liaisons est ensuite faite en utilisant deux procédés : relier les électrons célibataires des cases p_x / p_x et p_y / p_y des deux carbones par un trait (4 étudiants dans le cas de l'éthylène) pour former la double liaison $C=C$, en oubliant les liaisons C – H ; faire intervenir des liaisons datives, le doublet s de l'un des deux carbones étant considéré comme donneur alors que l'OA vacante p_z de l'autre est considérée comme accepteur (5 pour l'éthylène et 6 pour l'acétylène). Dans ce cas les liaisons C – H sont représentées par la mise en commun des électrons 1s de l'hydrogène et 2p du carbone et la troisième liaison pour l'acétylène résulte de la mise en commun de deux électrons p du carbone.

Commentaire

Pour les étudiants qui utilisent la représentation en cases quantiques, l'important c'est d'obtenir un nombre d'électrons célibataires satisfaisant la tétravalence du carbone et de les

appairer pour former les liaisons simples C – H ou C – C), doubles ou triples (entre deux atomes de carbone). Cet appariement, illustré par des flèches reliant les différentes cases, peut se faire aussi bien à partir d'un recouvrement s/s que d'un recouvrement s/p ou p/p pour former une liaison σ . Par contre, sauf dans le cas où la structure électronique initiale du carbone est conservée, les liaisons π résulteraient de l'appariement de deux électrons de deux sous-couches p du carbone.

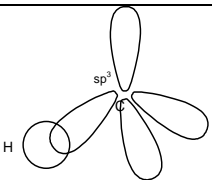
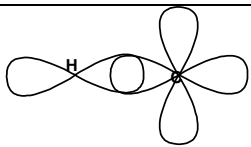
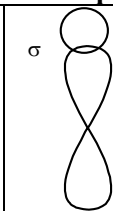
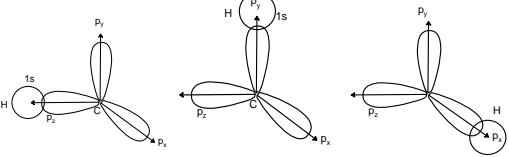
Descriptions sous forme de recouvrement d'orbitales atomiques

Ce mode de représentation a été choisi par 39 étudiants mais tous n'ont pas schématisé les trois liaisons.

Liaison C – H (ligne 1)

Les diverses représentations données par les étudiants sont rassemblées dans le tableau 30.

Tableau 30 : Représentations de la liaison C-H sous forme de ROA

Liaison C – H pour l'éthane			
			
N = 6	N = 22	N = 5	N = 2

A l'exception des 6 représentations, conformes aux réponses attendues pour toutes les molécules, qui mentionnent de façon explicite le recouvrement entre OA hybrides sp^3 de C et OA s de H, elle n'a été représentée que dans le cas de l'éthane.

Dans la catégorie de représentation choisie par 22 étudiants, on retrouve la représentation identifiée dans la question 1 de 4 orbitales identiques, dont le type n'est pas précisé, disposées dans un plan et de façon orthogonale. Sont-elles sensées représenter les 4 OA « hybrides » équivalentes sp^3 du carbone ou seulement deux OA p orthogonales ? La liaison C – H résulterait du recouvrement de l'une de ces orbitales (ou d'un $\frac{1}{2}$ lobe d'une OA p) avec l'OA s de l'hydrogène. On notera que cette orbitale s est représentée comme une orbitale p, avec une symétrie axiale.

Pour 5 étudiants, il semble que ce soit le recouvrement axial d'une orbitale atomique (1s) avec une orbitale atomique (p) qui conduise à la formation d'une liaison σ . L'hybridation sp^3 des OA du carbone n'est donc pas prise en compte.

Il en est de même pour les deux étudiants qui représentent la formation des liaisons σ (C – H) par un recouvrement axial des OA s de l'hydrogène avec les OA p_x , p_y et p_z du carbone. On remarque, comme dans le cas du fluor, que les orbitales p orthogonales ne sont représentées que par un demi lobe et que le carbone n'est schématisé que par trois orbitales atomiques (la sous couche s est omise dans la représentation.) et donc que la quatrième liaison est ignorée.

Description des lignes 2 et 3 : liaisons multiples carbone – carbone

Dans 6 des 38 représentations données par les étudiants, les OA qui se recouvrent sont clairement identifiées (OA hybrides sp^2 ou sp du carbone et OA p non hybridées), correctement représentées, et le recouvrement axial des OA hybrides conduisant à la formation de la liaison σ et latéral des OA p non hybridées pour former la ou les liaisons π est signalé de façon explicite. (Tableau 31)

Tableau 31 : Représentations des liaisons multiples utilisant un ROA

C = C			
6	14	14	4
C ≡ C			
6	19	12	1

On retrouve la catégorie de représentation identifiée pour la liaison C – H (et la liaison F – F) où les 4 OA équivalentes du carbone sont représentées comme étant orthogonales dans un plan. Les liaisons multiples résulteraient de la formation d'une liaison σ par recouvrement axial de deux pseudo-orbitales et d'une ou deux liaisons π par recouvrement latéral de deux demi lobes sensés représenter les OA p. Il semble que pour ces étudiants la nature des OA qui se recouvrent pour former la liaison covalente importe peu (elles peuvent-être aussi bien hybrides que s ou p). Ce qui semble compter c'est que le recouvrement axial ou latéral de

deux de ces orbitales conduise à la mise en commun des deux électrons nécessaires à la formation des liaisons ($\sigma + \pi$) ou ($\sigma + 2\pi$), chacune des orbitales restantes contient alors un électron célibataire pouvant s'apparier avec l'électron s de l'hydrogène pour former une liaison C – H. Pour l'éthylène, il en résulte une représentation incorrecte des angles entre les liaisons σ et donc de la géométrie de la molécule.

Dans d'autres représentations (14 pour C = C et 12 pour C \equiv C) le recouvrement axial conduisant à la formation d'une liaison σ et le recouvrement latéral nécessaire à la formation d'une liaison π sont schématisés, mais avec un non respect du parallélisme des axes de symétrie des OA p pures. Enfin, quelques représentations décrivent uniquement le recouvrement latéral de deux orbitales p pour la formation d'une liaison π . On peut se demander si ces étudiants confondent les liaisons multiples avec la liaison π ou si cela est simplement dû à une incompréhension de la question posée ? Si dans le cas de la double liaison cette limitation de la schématisation à une seule liaison peut s'expliquer (limiter la ligne 2 à une liaison π), il n'en est pas de même pour la liaison triple, qui nécessite la formation de deux liaisons π .

Commentaire

Les représentations sous forme de recouvrements d'orbitales atomiques font apparaître chez certains étudiants un manque de maîtrise des connaissances relatives au modèle quantique :

- méconnaissance de la géométrie des orbitales atomiques et moléculaires : OA s en forme de 8, OA p représentées par des $\frac{1}{2}$ lobes, absence de plan nodal pour les OM π , non respect des angles entre les axes des OA supposées hybrides. Mais c'est la non compréhension de ce que représente une orbitale atomique, pure ou hybride, et une orbitale moléculaire qui doit être prise en considération ;

- non respect de la symétrie de recouvrement : notamment le parallélisme des axes des OA p dans le recouvrement latéral. Le recouvrement de deux OA p conduisant à la formation d'une liaison π est simplement vu comme le recouvrement frontal de deux lobes supérieurs ou inférieurs de chaque orbitale, peu importe leur orientation ;

- méconnaissance de la géométrie moléculaire (angle entre liaison, planéité, linéarité, etc.) en relation avec les différents états d'hybridation.

Discussion

Comme pour la question précédente des représentations sous forme de schémas (CQ et ROA) ont été préférées aux descriptions écrites attendues. La tendance à la confusion entre une OA et une case quantique se confirme au moins chez 59% des étudiants ayant répondu. Se confirme également la conception selon laquelle la dénomination de liaison covalente est réservée à la mise en commun d'un électron par chaque atome pour donner un doublet liant (Cokelez & Dumon, 2005 ; Hazzi et al., 2011). En effet, les double ou triple traits symbolisant les liaisons double ou triple, dénominations non utilisées par les étudiants, ne sont aucunement associés au terme covalent, ce sont des liaisons ($\sigma + \pi$) ou ($\sigma + 2\pi$).

Pour une forte proportion d'étudiant, quelle que soit la molécule, une liaison σ (C – H ou C – C) résulte d'un recouvrement axial d'OA s ou p des atomes. Ils sont très peu nombreux à faire référence à des recouvrements mettant en jeu des OA hybrides sp^3 , sp^2 ou sp du carbone. Pour ceux qui utilisent la représentation en cases quantiques, l'important c'est d'apparier des électrons célibataires pour former une liaison. On retrouve la conception selon laquelle l'hybridation est une opération qui consiste à obtenir une nouvelle configuration électronique de l'atome de carbone conduisant à un nombre d'électron célibataire conforme à la tétravalence du carbone en vue de former des liaisons σ ou π (cf. chapitre 4). Pour ces étudiants, l'hybridation semble correspondre au transfert ou à l'excitation d'un électron d'une sous couche s à une sous couche p et non à une redistribution des électrons dans des OA hybride équivalentes permettant d'interpréter la géométrie des molécules.

Dans les représentations sous forme de recouvrement d'orbitales atomiques, c'est la non compréhension de ce que représente une orbitale atomique, pure ou hybride, et une orbitale moléculaire qui apparaît. Leurs modes de représentation, leurs géométries, leurs conditions de recouvrement et leurs relations avec la géométrie des molécules ne sont pas maîtrisées.

On peut conclure en disant que les étudiants n'ont pas intégré de façon claire les différents concepts du modèle quantique permettant de décrire la formation des liaisons.

2.4. Description(Représentation) des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène (Q 3)

Rappelons que cette question a été posée à 60 étudiants de l'option physique de la 3^{ème} année de licence de sciences physiques. Son objectif est d'évaluer dans quelle mesure les étudiants sont capable de représenter puis de décrire, par un recouvrement d'orbitales

atomiques adéquates, la formation des liaisons simples, doubles ou triples et la géométrie moléculaire qui en résulte.

Représentation des trois structures de Lewis sous forme de recouvrement d'orbitales atomiques (Q3.a)

Après dépouillement des réponses, les représentations données par les étudiants ont été classées en différentes catégories suivant leur proximité avec les réponses attendues. Dans le tableau 32 sont répertoriés, pour chaque molécule, les schémas représentatifs de ces catégories et leur nombre.

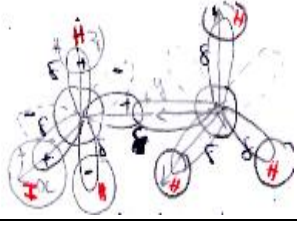
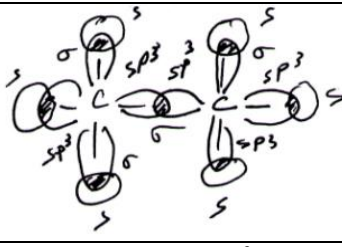
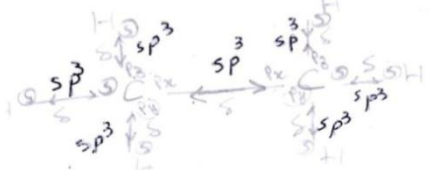
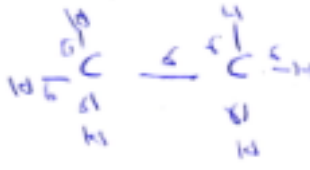
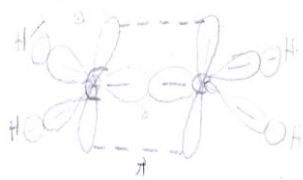

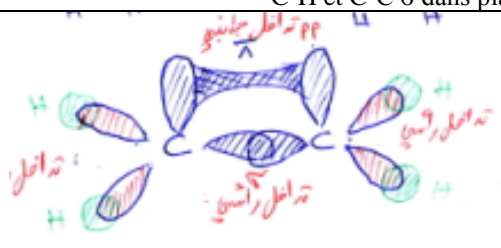
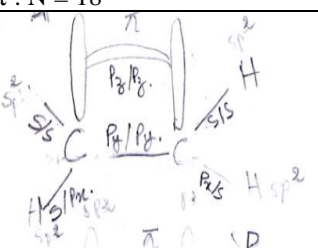
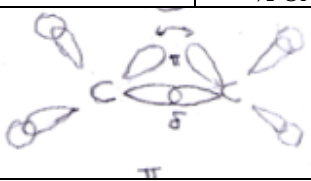
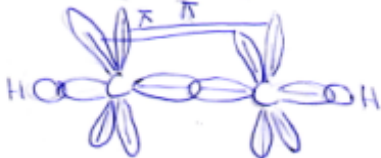
Il convient de noter qu'aucune des représentations ne contient la globalité des informations figurant dans les réponses attendues.

Pour l'éthane, 23 des 55 représentations peuvent être considérées comme partiellement acceptables. Huit d'entre elles car elles donnent une représentation tétraédrique de la géométrie autour de chaque carbone, en mentionnant des liaisons σ mais sans indiquer la nature des OA qui se recouvrent ($sp^3_{(C)}$ et $1s_{(H)}$). Les 15 autres par contre font référence aux OA qui se recouvrent mais représentent les 4 OA hybrides orthogonales dans un plan.

Ce qui caractérise les 26 représentations de la première catégorie jugée incorrecte est que les liaisons C – H résultent du recouvrement des OA s de H et s ou p de C, la liaison C – C du recouvrement de deux OA p_x et que la représentation de la molécule est plane. Apparaît de plus dans 6 représentations (voir l'exemple figurant dans le tableau) une conception déjà mise en évidence (chapitre 4 - Hazzi & Dumon, 2011, b) selon laquelle la dénomination sp^3 est simplement identifiée à la répartition des 4 électrons de valence du carbone sur 1 OA s et 3 OA p et n'intervient donc qu'une fois les liaisons formées. Six autres étudiants se contentent de reprendre la représentation plane de la formule développée en ajoutant l'existence de liaisons σ .

En ce qui concerne l'éthylène, toutes les représentations respectent la planéité du squelette σ avec des angles approximatifs de 120° (la valeur n'est toutefois pas indiquée de façon explicite) entre les liaisons C - H et C - C. Cependant, sur les 50 représentations on ne trouve que 16 mentions de l'hybridation sp^2 et seulement 18 d'entre elles (celles classées comme acceptables) donnent une représentation correcte des OA p non hybridées orthogonales au plan. Par contre l'OM π résultant de leur recouvrement n'est correctement représentée que dans 4 schémas (cf. 1^{ère} image du tableau). Dans les autres schémas, soit ne figure qu'un $\frac{1}{2}$ recouvrement (ou $\frac{1}{2}$ lobe) (11 schémas du type représenté par la 2^{ème} image), soit elle est

Tableau 32: représentations des molécules des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène sous forme de ROA

Ethane		
Acceptable		
	tétraèdre : N = 8	OA hybrides sp^3 : N = 15
incorrect		
	$sp^3 = 1s$ et $3p$ et s/s ; s/p et p/p : N = 26	OA non précisées : N = 6
Ethylène		
Acceptable		
	C-H et C-C σ dans plan et p/p pour π : N = 18	
Incorrect		
	$\frac{1}{2}$ OA p : N = 8	$\frac{1}{2}$ OA p et s/s ; s/p et p/p : N = 18
		
symétrie recouvrement incorrecte : N = 6		
Acétylène		
Acceptable		
	C-H et C-C σ linéaire et 2π par recouvrement $2 p/p$ ortho : N = 11	

incorrect		
	2 π recouvrement $\frac{1}{2}$ OA p_z et p_y : N = 24	symétrie recouvrement incorrecte : N = 6

représentée par deux lobes de forme elliptique orthogonaux au plan de la molécule et donc non caractérisé par un plan nodal.

Les 32 représentations jugées incorrectes sont caractérisées par la représentation d'un seul $\frac{1}{2}$ lobe pour les OA p qui se recouvrent latéralement et donc un seul $\frac{1}{2}$ lobe pour l'OM π qui en résulte. On retrouve dans la moitié d'entre elles, des liaisons C – H résultant du recouvrement des OA s de H et s ou p de C, et la liaison C – C résultant du recouvrement axial de deux OA p. Comme l'état d'hybridation sp^2 est mentionné dans ces représentations, on peut faire l'hypothèse que pour ces étudiants l'hybridation n'intervient qu'une fois les liaisons formées. Dans deux autres représentations les OA p_y et p_z sont représentées par deux $\frac{1}{2}$ lobes opposés dont seulement deux se recouvrent pour former une liaison π et dans 6 autres le parallélisme des $\frac{1}{2}$ OA p qui se recouvrent pour former l'OM π n'est pas respecté.

Toutes les représentations données pour l'acétylène (41) respectent la linéarité de la molécule, mais on ne trouve la mention explicite de l'état d'hybridation sp que dans 17 d'entre elles. On été considérées comme acceptables celles (11) représentant le recouvrement axial de deux orbitales (supposées sp ?) du carbone et le recouvrement latéral de deux orbitales p complètes et orthogonales entre elles conduisant à la formation de deux OM π . Toutefois, comme dans le cas de l'éthylène, pour 2 représentations l'allure des OA p et de l'OM π est incorrecte car elles sont dépourvues de plan nodal.

Ce qui caractérise la grande majorité des représentations incorrectes (24 sur 30), c'est la représentation des OA p_y et p_z sous forme de deux $\frac{1}{2}$ lobes opposés (ou orthogonaux dans deux représentations) qui se recouvrent pour former deux OM π . On retrouve dans 12 d'entre elles la représentation de la liaison σ (C – H) par recouvrement $s_{(H)}/s_{(C)}$ et de la liaison C – C par recouvrement axial des OA p_x de chaque carbone. Pour ces représentations incorrectes où l'état d'hybridation sp est mentionné, on peut également supposer, comme pour l'éthane et l'éthylène, que cet état est associé au carbone une fois que les liaisons sont formées.

Commentaire

Bien que la population interrogée soit différente de celle ayant répondu aux deux premières questions on observe des comportements identiques :

- Une non maîtrise du concept d'hybridation se traduisant par : des représentations où les 4 orbitales hybrides sp^3 sont situées dans un plan et orthogonales ; une assimilation des états d'hybridation au nombre d'électrons s et p de l'atome de carbone (dans sa nouvelle configuration électronique) intervenant dans la formation des liaisons σ C-H et C-C (sp^3 , un électron s et 3 électrons p ; sp^2 1 électron s et 2 p et sp, un électron s et 1 p) et une absence de mise en relation de la géométrie des orbitales hybridées et non hybridées avec la géométrie des molécules. En effet, alors que les liaisons dans le cas de l'éthane sont disposées dans un plan et orthogonales entre elles, celles des molécules d'éthylène et d'acétylène sont disposées de façon convenable. Cela semble plus résulter d'une assimilation des représentations dans l'espace aux formules développées planes qu'à des considérations liées à l'hybridation.

- Une non maîtrise des concepts d'orbitales atomiques et moléculaires qui se traduit par : une représentation des OA p par des demi-lobes p_x et p_y ; une difficulté à représenter la formation des OM π par deux lobes résultant du recouvrement d'orbitales p dont les axes sont parallèles et présentant un plan nodal ; une absence de prise en compte des conditions de symétrie de recouvrement. Seule l'OA s de l'hydrogène est représentée correctement avec une symétrie sphérique.

Description des différentes molécules (Q3.b)

C'est la capacité des étudiants à décrire une molécule en utilisant les concepts du modèle quantique qui est évaluée ici. Pour chacune des molécules, les étudiants devaient compléter les rubriques suivantes figurant dans un tableau : nature et nombre des liaisons, état d'hybridation des carbones, orbitales mises en jeu et nature du recouvrement, géométrie de la molécule, angles entre liaisons.

Dans le tableau 33 sont reportés les nombres (*et les taux*) de réponses conformes aux réponses attendues données par les étudiants et les nombres de non réponse pour chacune des molécules.

Tableau.33: Description des molécules par le formalisme quantique

	Ethane		Ethylène		Acétylène	
	R attendue	NR	R attendue	NR	R attendue	NR
Nature et nombre des liaisons	41 (68%)	4	35 (58%)	6	29 (48%)	11
Etat d'hybridation des carbones	30 (50%)	4	30 (50%)	10	24 (40%)	10
Orbitales mises en jeux et nature du recouvrement	18 (30%)	11	16 (27%)	12	18 (30%)	17
Géométrie de la molécule	42(70%)	15	43(71%)	10	30(50%)	15
Angles entre liaisons	37 (62%)	19	49(80%)	11	30 (50%)	15

Ethane :

La détermination de la nature et du nombre de l'ensemble des liaisons ($6 \sigma/C - H + 1 \sigma/C - C$) est réalisée par une proportion importante d'étudiants. Dans les réponses jugées incorrectes, 5 étudiants donnent la nature (σ) de la liaison sans se soucier du nombre, 7 donnent par contre le nombre de liaisons et omettent de citer leur nature et 3 prennent uniquement en considération les liaisons C - H ($6 \sigma/ C - H$) sans s'intéresser à la liaison C - C.

L'identification de l'état d'hybridation sp^3 des atomes de carbone impliqués dans les liaisons est faite par la moitié d'entre eux. La majorité des réponses incorrectes assimilent les états d'hybridation du carbone (dans sa configuration excitée) au nombre d'électrons s et p et ne citent pas la nature des différentes liaisons. Certains qualifient, cependant cette nature de « liaisons sp^3 »

Ils sont nombreux (70%) à rencontrer des difficultés dans l'identification des orbitales atomiques impliquées dans les recouvrements concernés (recouvrement axial de 1 $OAs_{(H)}$ + 1 $OA sp^3_{(C)}$ pour les liaisons C - H et recouvrement axial de 2 $OA sp^3_{(C)}$ pour la liaison C - C). Les erreurs se situent au niveau de l'hybridation des OA s et p de l'atome de carbone. La majorité utilise des recouvrements d'OA pures genre (p/p) dans la formation des OM σ entre atomes de carbone et (p/s ou s/s) dans la formation des OM σ entre C et H.

En ce qui concerne la géométrie de la molécule d'éthane, 70% des réponses peuvent être considérées comme acceptables : « 2 tétraèdres » (2 étudiants) ; « 2C tétraédriques » (10 étudiants) ; « pyramidale » (8 étudiants), « tétraédrique » (12 étudiants) ; « pyramide à base triangulaire » (4 étudiants) ou « 2C sp^3 » (6 étudiants). Ces géométries sont en accord avec les représentations données par les étudiants. Trois étudiants évoquent, en accord avec plusieurs représentations du tableau 32, une géométrie plane.

Pour les angles entre liaisons, ils seraient approximativement égaux à 109° pour environ 62% d'entre eux. Il convient de signaler une contradiction entre ces réponses majoritairement correctes et celles des représentations schématiques du tableau 32 où prédominent des angles de 90° (environ 78%). Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que, si les étudiants ont bien mémorisé la valeur des angles entre les liaisons dans le cas des hydrocarbures saturés, sans faire nécessairement la relation entre la géométrie de la molécule et l'état d'hybridation des atomes de carbone qui la constituent, ils ont tendance à schématiser la molécule par une représentation plane de la formule développée avec des angles de 90° . Cela est peut être la

conséquence de l'enseignement reçu : l'accent n'étant pas toujours mis par les enseignants, sur l'utilité de représenter ces molécules en trois dimensions.

Ethylène et Acétylène :

Pour les (35 et 29) réponses considérées comme correctes, les étudiants ne mentionnent pas explicitement la réponse attendue, ils se contentent de donner la somme suivante : $(5\sigma+1\pi)$ pour l'éthylène et $(3\sigma+2\pi)$ pour l'acétylène. Dans la majorité des réponses incorrectes, les étudiants font la distinction entre les liaisons simples et multiples. L'éthylène comporterait $(4\sigma/C-H)$, $(4\sigma + \text{une liaison double})$, alors que l'acétylène aurait $(2\sigma/C-H)$, $(2\sigma + \text{une liaison triple})$ (12 étudiants). D'autres par contre se limitent à donner la nature de la double liaison $C=C$ ($\sigma+\pi$) ou de la triple liaison $C\equiv C$ ($\sigma+2\pi$) (7 puis 8 étudiants) ou ne prennent en considération que les liaisons C-H : $(4\sigma/C-H)$ pour l'éthylène et $(2\sigma/C-H)$ pour l'acétylène (5 étudiants).

L'identification des états d'hybridation des atomes de carbone impliqués dans les deux molécules est faite par la moitié d'entre eux pour l'éthylène et 40% pour l'acétylène. La majorité des réponses incorrectes assimilent les états d'hybridation du carbone (dans sa configuration excitée) au nombre d'électrons s et p et ne citent pas la nature des différentes liaisons. Certains (3 étudiants) qualifient, cependant cette nature dans les 2 molécules de « liaisons sp^2 ou sp » et trois autres de « doublet sp^2 et sp » sans spécifier leur nombre.

La majorité des étudiants rencontre des difficultés dans l'identification de la nature des orbitales atomiques impliquées dans les recouvrements concernés. De plus, la nature du recouvrement (axial ou latéral) entre les différentes OA (pures ou hybridées) dans les deux molécules n'est citée explicitement par aucun étudiant. Pour les réponses jugées correctes, nous avons relevé :

- pour 8 étudiants : « éthylène : 4σ (4 OA $sp_{2(C)/s(H)}$) + 1σ C-C (2 OA sp^2/sp^2) + 1π (p/p) ; acétylène : 2σ (2 OA $sp_{(C)/s(H)}$) + 1σ C-C (2 OA sp/sp) + 2π (p/p) » ;

- alors que pour 6 autres étudiants : « éthylène : 5σ (1σ : 1 OA C_{sp^2}/C_{sp^2} + 4 σ : C_{sp^2}/s_H) + 1π (p/p) ; acétylène : 2σ C-H (2 OA $C_{sp}/s(H)$) + 1σ C-C (C_{sp}/C_{sp}) + 2π (p/p) »,

- et enfin pour 2 étudiants, « éthylène : 4σ C-H (sp^2/s) + 1σ C-C (sp^2/sp^2) + 1π (p/p) ; acétylène : 1σ C-C (sp/sp) + 2 σ C-H (sp/s) + 2π (p/p) ».

Conformément à leur conception de l'hybridation, les réponses incorrectes font état de recouvrements entre OA pures (s/p), (p/p) ou (s/s) pour former des liaisons σ entre C-C et C-

H, par contre pour les liaisons π le recouvrement latéral est toujours présent à l'esprit et de genre p/p.

On note en outre une forte abstention (28%, 32% et 25% de NR) dans le cas de la formule (3) insaturée caractérisée par un double recouvrement. Elle semble refléter leur incapacité à prendre une décision en raison de l'incertitude qu'ils ont au sujet des OA susceptibles de se combiner pour former les liaisons σ et π .

La géométrie de l'éthylène est considérée majoritairement comme plane avec des angles entre liaisons de 120° . Cependant un taux de 35% donne une réponse mitigée (120° et 90°). Il semblerait, après investigation auprès des étudiants, que les liaisons σ font des angles de 120° entre elles alors que la liaison π fait 90° avec la liaison C-C. Cette conception semble conforme aux 18 représentations acceptables et à au moins 4 géométries de représentations incorrectes du tableau 32.

Cette géométrie est linéaire dans l'acétylène pour la moitié d'entre eux avec des angles de 180° . Ce qui est en accord avec les 11 représentations graphiques acceptables du tableau 32. Un quart environ des étudiants la considère comme plane, sans pour autant citer les valeurs des angles entre liaisons. Seuls deux d'entre eux optent pour 120° . Ces confusions résulteraient probablement des difficultés qu'ont les étudiants à mettre en relation la géométrie et les angles entre liaisons. Elles semblent être effectivement le résultat d'un apprentissage superficiel et mécanique.

Discussion

La majorité des étudiants éprouve des difficultés à décrire la formation des liaisons simple, double ou triple dans les trois molécules par l'utilisation et la mise en relation des différentes notions demandées. La non maîtrise du concept d'hybridation, accompagnée par une non appropriation des concepts d'orbitales atomiques et moléculaires, semble être à la base de ces difficultés. La majorité des réponses incorrectes assimilent les états d'hybridation du carbone (dans sa configuration excitée) au nombre d'électrons s et p sans citer la nature des différentes liaisons ; les orbitales atomiques impliquées dans les recouvrements concernés sont pour beaucoup d'étudiants du genre (p/p, p/s ou s/s), la nature (*axiale ou latérale*) et la condition (*parallélisme des axes dans le cas des liaisons π*) de ces recouvrements, sont peu ou pas citées. Leur incapacité à mettre en relation la nature des OM (σ et π) avec les OA mises en jeu dans les recouvrements, compte tenu des états d'hybridation des atomes de carbone impliqués, et la difficulté à préciser la nature et le nombre des liaisons simple et/ou multiples dans l'éthylène

et l'acétylène, met en évidence les difficultés d'intégration des concepts d'orbitales atomiques et moléculaires et une certaine incompréhension du concept de liaison covalente. Les liaisons double ou triple seraient par exemple, pour certains, des entités indissociables, ($\sigma+\pi$) ou ($\sigma+2\pi$), et non deux ou trois liaisons de natures différentes. Ces confusions résulteraient en grande partie de leur non appropriation de la notion d'hybridation et de sa contribution à la formation des liaisons.

3. Caractéristiques des liaisons covalentes

La quatrième question a pour objectif d'évaluer le degré d'assimilation par des étudiants du savoir enseigné relatif aux caractéristiques des liaisons σ et π dans les différents ordres de liaisons, en termes de symétrie (pourvue ou dépourvue de symétrie axiale), de localisation ou de délocalisation d'électrons, de stabilité (force) et de longueur. Cette question a été soumise aux étudiants de l'option chimie de la 3^{ème} année de licence, soit 58 étudiants, au début du mois d'avril 2011. Les étudiants devaient répondre, en une séance de 30 mn à la question comportant trois sous questions : Q4 (a et b) relatives aux systèmes localisés et Q4 (c) correspondant à un système délocalisé : le benzène. Pour chacune des sous questions à choix unique, les apprenants doivent justifier leurs réponses. Etant donné le taux de non réponse élevé enregistré pour la question Q4.c, suite à un problème conjoncturel, nous avons interrogé, au début de l'année universitaire suivante (2011-2012), un deuxième échantillon, soit 32 étudiants de l'option technologie ayant suivi le même enseignement que les étudiants de l'option chimie.

3.1. Caractéristiques des liaisons des systèmes localisés

Q4.a- Caractéristiques des liaisons σ et π

Comparaison de la stabilité/force des liaisons σ et π

Les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π : Oui, 51 ; Non, 3 ; NR, 4.

Dans le tableau 34 sont rassemblées les différentes justifications des étudiants, catégorisées selon la référence aux mots clés utilisés. Sont surlignées en gris les catégories correspondant à des réponses jugées acceptables.

Tableau 34 : comparaison de la stabilité des liaisons σ et π

Référence		N oui	N non
au recouvrement : axial/latéral	mention de la différence de surface de recouvrement	4	
	mention de la différence de symétries de recouvrement	21(+3)	

au rapport stabilité/énergie de rupture	14(+4)	
au rapport stabilité/réactivité	12	
à l'ordre des liaisons		3
N.R		4

Environ la moitié des étudiants ayant répondu par oui (28 sur 58) mentionne dans leurs justifications la différence de recouvrement axial/latéral des OA. Ils sont peu nombreux (4 étudiants) à évoquer la différence de surface de recouvrement : « *Oui, Parce que la surface de recouvrement axial dans le cas de la liaison sigma est supérieure à la surface de recouvrement latéral dans le cas de la liaison pi* ». La majorité (21 étudiants) se limite à mentionner la différence de symétries de recouvrement :

- sans expliquer explicitement en quoi consiste cette différence (13 étudiants) : « *Parce que la liaison σ est obtenue à partir d'un recouvrement axial alors que la liaison π est obtenue à partir d'un recouvrement latéral* » ;

- en limitant le recouvrement axial à l'existence d'orbitales hybridées (6 étudiants) : « *la liaison σ est obtenue à partir d'un recouvrement axial de deux orbitales atomiques hybridées (C-C) (ou d'un recouvrement axial de deux OA, l'une hybridée et l'autre pure (C-X)) alors que la liaison π s'obtient par un recouvrement latéral de deux OA non hybridées* ». Cela exclut le recouvrement axial d'orbitales pures comme pour H₂ ou F₂ ;

- en limitant le recouvrement axial aux orbitales s et p et sans mentionner la nature des OA se recouvrant latéralement (2 étudiants) : « *Parce que la liaison σ est obtenue à partir d'un recouvrement axial de deux orbitales atomiques genre (s/s) ou (p/p) alors que dans la liaison π le recouvrement est latéral* ».

18 étudiants font référence à la différence d'énergie de rupture, sans pour autant justifier explicitement la cause de cette différence. : « *Parce qu'il y a une relation de rapport inverse entre la force (énergie) et la stabilité : la liaison σ est plus stable (énergie moindre), l'inverse est vrais, la liaison π est moins stable (énergie supérieure)* ». On peut envisager que cela a un rapport avec le diagramme énergétique : plus les niveaux d'énergies sont bas (en général pour les OM σ), plus les OM sont « stables ». Mais en fait, les énergies étant négatives, plus elles sont basses plus les énergies correspondantes sont élevées.

Pour 12 étudiants, la stabilité est liée à la réactivité : « *Oui la liaison σ est plus forte que la liaison π parce que la première est caractéristique des composés saturés (stables) contrairement à la deuxième qui caractérise les composés insaturés (plus réactifs)* ». Ici, les liaisons σ et π sont assimilées aux espèces chimiques isolables où stabilité et réactivité

s'opposent sur le plan thermodynamique : les espèces les plus stables énergétiquement sont les moins réactives. La faiblesse de la liaison π est assimilée à son aptitude à réagir rapidement en comparaison avec la liaison σ .

Les étudiants ayant répondu par la négative font référence à l'ordre des liaisons : « *Parce qu'on observe le genre σ dans les liaisons simples alors que π se retrouve dans les liaisons multiples (double et triple) ce qui la rend plus forte que σ* ». Ils semblent ainsi limiter l'existence des liaisons σ uniquement aux liaisons simples. Les liaisons multiples sont considérées comme faisant partie d'une « entité unique ». En fait ils comparent l'énergie de la liaison σ à l'ensemble des énergies σ et π dans la liaison multiple.

Comparaison des liaisons simples et doubles concernant la possibilité de libre rotation

La libre rotation est permise autour d'une simple liaison et ne l'est pas dans le cas de la double liaison : oui, 51 ; non, 3 ; NR, 4

Dans le tableau 35 sont résumées les différentes justifications des étudiants catégorisées selon la référence aux mots clés utilisés.

Tableau 35 : Comparaison des liaisons simples et doubles concernant la possibilité de libre rotation

	Référence	N oui	N non
à la liaison π dans une double liaison	\neq de symétrie de recouvrement entre σ et π	13	
	sa présence	17	
	son énergie de rupture	14	
la rigidité de la double liaison		7	
la rotation de l'ensemble de la molécule			3
N.R.			4

La majorité des étudiants ayant répondu par oui (44 étudiants) fait référence à l'existence de la liaison π dans la double liaison comme contrainte principale à la libre rotation. Certains (13 étudiants) évoquent de façon pertinente la différence de symétrie de recouvrement (latéral et axial) entre σ et π : « *Comme la rotation ne se fait qu'autour d'un axe, elle est permise dans la simple liaison, qui en possède un (recouvrement axial) et ne l'est pas dans la double à cause de la liaison π qui n'en contient pas (recouvrement latéral)* » ou « *C'est le recouvrement latéral dans la formation de la liaison π qui empêche la rotation* ». D'autres (17 étudiants) signalent simplement la présence de la liaison π au sein de la double liaison sans préciser les raisons de l'empêchement : « *La rotation libre est permise autour de la simple liaison σ et ne l'est pas autour de la double liaison à cause de la liaison π qui empêche cette rotation* ».

14 étudiants font référence à l'énergie de rupture de la liaison π , soit en relation avec sa réactivité, « Pour que la rotation ait lieu autour de la double liaison il faut rompre la liaison π qui est plus réactive », soit à la barrière d'énergie relativement plus importante dans le cas de l'isomérisation éthylénique que dans celle de l'éthane pour passer d'un isomère à un autre, « le passage de l'isomère (cis) à l'isomère (trans) nécessite une énergie relativement supérieure pour rompre la liaison π ».

Enfin, pour 7 étudiants, l'empêchement de la rotation est dû à la rigidité de la double liaison : « L'existence de la double liaison confère à la molécule une certaine rigidité qui empêche la rotation ».

Les étudiants ayant répondu par la négative pensent que la rotation est permise autour de la double liaison : « La libre rotation est permise dans les deux cas de liaison (simple et double) : les deux groupements peuvent tourner en même temps et dans la même direction ». Pour ces étudiants, la confusion semble résider, au niveau du mot « rotation ». Ils ne pensent pas à la rotation interne d'un atome par rapport à un autre du fait de la présence de la symétrie axiale mais à la rotation de l'ensemble de la molécule.

Q4b- Comparaison des caractéristiques des différents ordres de liaisons

Classification de la stabilité (force) des différents ordres de liaisons :

(C-C) > (C=C) > (C≡C) : Oui, 28 ; non, 19.

Dans le tableau 36 sont rassemblées les différentes justifications des étudiants catégorisées selon la référence aux mots clés utilisés. Sont surlignées en gris les catégories correspondant à des réponses jugées acceptables.

Tableau 36 : Classification de la stabilité (force) des différents ordres de liaisons :

(C-C) > (C=C) > (C≡C)

Référence		N oui	N non
aux liaisons σ et π	leur \neq de symétrie de recouvrement	13	
	leur nombre		11
	leur \neq de stabilité	8	
à l'énergie : de liaison/de rupture		(+5)	8(+11)
à la relation stabilité/réactivité		7	
N.R.		11	

Seuls 19 étudiants considèrent que le classement proposé n'est pas le bon. Ils justifient tous leur point de vue en faisant référence à l'énergie de liaison/de rupture. Soit seulement, « Non, parce que l'énergie de la triple liaison dans l'acétylène est supérieure à celle de la double

liaison dans l'éthylène qui est elle-même supérieure à celle de la simple liaison dans l'éthane », soit en associant de façon pertinente cette énergie au nombre de liaisons σ et π constituant les différents ordres de liaison : « Non, parce que la triple liaison est constituée (d'une liaison σ et de 2 liaisons π), la double liaison, (d'une σ + une liaison π) d'où la difficulté de les rompre à l'inverse de la simple liaison (une σ seulement) qui nécessite moins d'énergie. »

En ce qui concerne les justifications proposées par les 28 étudiants d'accord avec le classement proposé, c'est tout d'abord la différence de symétrie de recouvrement des OA qui est invoquée par 13 étudiants : « Oui, parce que les liaisons σ sont issues d'un ROA axial hybridées. Elles sont donc plus fortes que les liaisons π , qui elles, sont formées à partir d'un ROA latéral p-p ». Apparaît ici la conception selon laquelle un recouvrement axial, d'orbitales hybrides, ne se produit que dans le cas d'une simple liaison. Les liaisons multiples semblent être considérées comme issues d'un ROA latéral uniquement et assimilées ainsi à des liaisons π . On retrouve une conception identique chez les 8 étudiants qui se réfèrent à la différence de stabilité des liaisons σ et π : « Oui, parce que la liaison C-C est du genre σ , cette dernière est plus stable que la liaison π ». Il semble donc que pour ces 21 étudiants, la liaison multiple est considérée comme une « entité unique » ayant les caractéristiques de la liaison π .

Pour 7 étudiants c'est la relation entre la stabilité et la réactivité des composés (liaisons) saturés/insaturés qui est avancée comme justification : « Oui, la liaison C-C (σ) étant une liaison saturée, elle est plus stable (et moins réactive) avec une énergie supérieure, on classe généralement, l'énergie et la stabilité (et ou réactivité) en fonction du degré d'insaturation ».

Classification de la longueur des différents ordres de liaisons :

(C-C) > (C=C) > (C≡C) : oui, 42 ; non, 7

Dans le tableau 37 sont rassemblées les différentes justifications des étudiants catégorisées selon la référence aux mots clés utilisés. Sont surlignées en gris les catégories correspondant à des réponses jugées acceptables.

**Tableau 37 : Classification de la longueur des différents ordres de liaisons :
(C-C) > (C=C) > (C≡C)**

Référence		N oui	N non
aux liaisons σ et π	nombre et symétrie de recouvrement	19	
	pour calculer la longueur de liaison	6	
à la seule liaison σ	états d'hybridation du carbone (caractères s)	17	
	sa stabilité		4
au volume occupé par les liaisons			3
N.R.		9	

Si près de $\frac{3}{4}$ des étudiants sont d'accord avec le classement proposé, aucun ne donne une justification totalement acceptable : l'énergie et la longueur des liaisons sont fonction du mode de recouvrement où l'influence des différents états d'hybridation joue un rôle, et plus l'énergie de liaison est forte plus la liaison est courte.

Aucune justification ne mentionne la relation entre l'énergie et la longueur d'une liaison. Apparaît cependant dans certaines justifications (19) des considérations pertinentes qui n'avaient pas été prises en compte pour justifier la classification proposée concernant la force des liaisons : « *Oui, compte tenu du recouvrement axial et latéral dans la formation des liaisons (σ) et (π) : (sp^3/sp^3) ; ($sp^2/sp^2, pz/pz$) ; ($sp/sp, pz/pz ; py/py$) » . Une telle justification semble implicitement signifier que pour comparer les longueurs des simples, doubles ou triples liaisons, il faut tenir compte du nombre de liaisons σ (recouvrement axial et caractère s des OA hybrides) et de liaisons π (recouvrement latéral) qui les constituent. Mais aucune mention n'est faite des énergies des liaisons et de leur lien avec les longueurs.*

D'autres étudiants (17) lient uniquement la longueur de la liaison à l'état d'hybridation/au caractère s des OA hybrides du carbone qui se recouvrent pour former la liaison σ : « *Oui, parce que l'état d'hybridation des carbones (sp dans l'acétylène), (sp^2 dans l'éthylène) et (sp^3 dans l'éthane) fait que la longueur de la triple liaison soit la plus courte » ou « *Oui, au fur et à mesure que le caractère s dans l'hybridation sp^n augmente ($C-C$) > ($C=C$) > ($C\equiv C$), la longueur entre les deux atomes diminue » . La contribution du recouvrement des OA p, donc des liaisons π , semble ne jouer aucun rôle sur l'énergie et donc la longueur des liaisons. A moins qu'elle soit implicitement prise en compte sans toutefois être citée.**

Enfin, quelques étudiants utilisent une formule faisant intervenir le nombre de liaisons σ et π pour comparer les longueurs des liaisons : « *Oui, sachant que la longueur de la liaison (L) = $(\sum \sigma - \sum \pi)/2$, on constate que la simple liaison avec ($l=0,5$) est la plus longue en comparaison à la double et la triple liaison avec des longueurs ($l= 0$ et $-0,5$) » . Il s'agit vraisemblablement d'une confusion entre l'ordre (ou indice de liaison = $\frac{1}{2} (n - n^*)$) et la longueur (avec une formule incorrecte pour calculer l'ordre). En effet, effectivement plus l'ordre est grand plus la liaison est courte.*

Pour 7 étudiants, c'est le classement inverse qui est juste ($C\equiv C > C=C > C-C$). Deux catégories de justifications sont proposées :

- Plus la liaison est stable, plus elle est courte (4 étudiants) : « ... car la liaison la plus stable (σ) est la plus courte ». Comme la simple liaison σ est considérée dans ce cas, comme étant la plus stable, elle est donc la plus courte. Pour ces étudiants les doubles et triples liaisons sont assimilées à des liaisons π moins stables.

- Une justification en comparant les volumes occupés par les liaisons (3 étudiants) « non, car la triple liaison occupe un volume supérieur à celui de la double, qui est lui-même supérieur à celui de la simple liaison », avec comme sous-entendu : plus le volume est grand, plus longue est la liaison.

Commentaires

La majorité des étudiants semblent avoir intégré des savoirs, pouvant être qualifiés de procéduraux, relatifs aux caractéristiques des liaisons simples et multiples : les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π ; la libre rotation est permise dans le cas des liaisons simples, elle ne l'est pas dans le cas des doubles liaisons suite à l'existence de la liaison π ; la classification de la stabilité (force) et de la stabilité des différents ordres de liaisons est la suivante $(C-C) > (C=C) > (C\equiv C)$.

Ils sont par contre peu nombreux à être capables de donner des justifications satisfaisantes à leurs réponses. Ils semblent donc ne pas avoir intégré de savoir opérant (ou déclaratif) sur le sujet. Les justifications fournies sont généralement imprécises ou incohérentes et font ressortir un certain nombre de conceptions alternatives chez une forte proportion d'étudiants :

- un recouvrement axial d'orbitales atomiques (hybrides), conduisant à la formation d'une liaison σ , ne se produit que dans le cas d'une simple liaison ;

- les liaisons multiples sont considérées comme une entité unique issue uniquement d'un ou plusieurs ROA latéral : elles ont donc les caractéristiques d'une liaison π ;

- en conséquence les liaisons double ou triple (caractérisées par l'existence de liaisons π) sont moins fortes que la simple liaison σ ;

- et comme, plus la liaison est stable/forte plus elle est courte, la simple liaison σ étant considérée comme la plus stable, elle est donc la plus courte ;

- les liaisons σ et π sont assimilées aux espèces chimiques isolables où stabilité et réactivité s'opposent sur le plan thermodynamique (comme σ est moins réactive que π , $E_{\sigma} > E_{\pi}$). Il en résulte que la stabilité de la simple liaison (sigma) serait plus grande que la stabilité des doubles et triples liaisons (plus réactives).

3.2. Caractéristiques des liaisons carbone – carbone dans le cas du benzène (Q4.c)

L'objectif de cette question (cf. tableau 18) est d'identifier le sens donné par les étudiants à la représentation du benzène à l'aide des formules de Kekulé dites mésomères. Pour Kekulé (1872) ces représentations sont équivalentes : « Elles ne peuvent être distinguées, parce que les atomes du noyau sont continuellement en mouvement, ce qui se répercute sur leurs liens et équivaut à une oscillation très rapide entre deux situations extrêmes dont la réalité observable représente la "moyenne" et permet de considérer toutes les liaisons carbone - carbone comme identiques entre elles ». Est-ce que les étudiants considèrent eux aussi que toutes les liaisons carbone – carbone du benzène sont équivalentes ou attribuent-ils une réalité structurale aux liaisons simples et doubles figurant dans ces représentations ? Nous sommes conscients que la formulation des questions est susceptible d'orienter les réponses des étudiants vers la réalité structurale, mais si tel est le cas, cela signifie qu'ils n'ont pas intégré les notions de mésomérie, de conjugaison ou de délocalisation des électrons π sur le cycle benzénique.

Analyse des réponses

Dans les justifications données par les étudiants ayant répondu ont été relevé des expressions ou mots clefs caractéristiques. Dans les tableaux 38 à 41 ont été dénombrées les références faites à ces expressions ou mots clefs. Comme une justification peut contenir plusieurs de ces références, une seule référence principale a été retenue par réponse. Le nombre des autres références, que nous qualifierons arbitrairement de secondaires, est indiqué en italique et entre parenthèses. Les nombres de justifications jugées acceptables, bien que parfois incomplètes, sont surlignés en gris.

⇒ Q4c1 - la stabilité (force, énergie) :

(C – C) > (C = C) : Oui, 39 ; Non, 27

Tableau 38 : Comparaison de la stabilité/force des liaisons « simples »/ « doubles », dans les représentations du benzène

Référence :		N (oui)	N (non)
Au recouvrement latéral des OA p/des OM π			12
Aux recouvrements axial et latéral	Seulement	9	
	Avec mention des états d'hybridation du carbone	13	
Aux liaisons/électrons σ et π		(22+5)	
A l'alternance de liaisons simples et doubles liaisons		(3)	5(+4)
A la mésomérie		8	
A la réactivité des doubles liaisons		9	6
A la stabilité relative des composés (liaisons plus fortes dans le benzène)			4

N réponses	39	27
------------	----	----

66 étudiants (soit 73%) ont donné une réponse (cf. tableau 38). Seuls 17 d'entre eux (26%) mentionnent l'identité des liaisons (dont 8, « *intermédiaires entre les liaisons simple et double* »), et donc de leur stabilité, dans le cycle benzénique. Si la délocalisation des électrons π n'est pas mentionnée, elle semble présente de façon implicite à travers les formulations faisant référence au recouvrement latéral des OA p , « *Non, dans le benzène, toutes les liaisons C – C sont identiques. Elles sont intermédiaires entre la simple et la double liaison du fait du recouvrement latéral des OA p* », ou des OM π : « *... la stabilité de (C – C) = la stabilité de (C=C) parce que 3 simples liaisons alternent avec 3 doubles liaisons le long du cycle par le biais du couvrement latéral de la liaison π* ». Si la mention de l'alternance de doubles et simples liaisons le long du cycle peut porter à confusion, le fait qu'elle soit accompagnée du recouvrement des OM π (4 étudiants), ou de la référence aux deux représentations de Kekulé (5 étudiants), « *Non, en principe la double liaison est plus stable que la simple compte tenu des énergies, mais comme le benzène contient trois doubles liaisons qui alternent le long du cycle dans les représentations de Kekulé, ces liaisons, devraient avoir la même stabilité* », semble montrer que la conjugaison semble présente à l'esprit de ces étudiants et donc une certaine compréhension de la représentation à l'aide des formules mésomères.

La majorité des étudiants ayant répondu (39, soit 59%) sont d'accord avec la proposition selon laquelle la stabilité (force, énergie) des liaisons (C – C) est supérieure à celle des liaisons (C=C). Les justifications proposées faisant référence au recouvrement latéral (des OA p : liaison π) et axial (des OA hybrides sp^2 : liaison σ) - « *Oui, ((C – C) > (C=C)) parce que la liaison σ est obtenue à partir d'un recouvrement axial (sp^2/sp^2) alors que la liaison π est obtenue à partir d'un couvrement latéral (pz/pz)* » - montrent clairement que ces étudiants considèrent que les représentations de Kekulé traduisent une réalité structurale où alternent des simples et doubles liaisons. Ils ne semblent donc pas considérer l'existence d'un système π résonnant décrivant une liaison intermédiaire entre la simple et la double liaison. On retrouve ici aussi l'assimilation de la double liaison à la seule liaison π .

D'autres étudiants (8) font référence à la mésomérie : « *Oui, car le benzène qui contient un mélange de simple et de double liaisons qui alternent le long du cycle est stable du fait de la mésomérie. Or du fait du déplacement des doubles liaisons le long du cycle, elles deviennent moins stables que les liaisons simples. D'où le classement proposé* ». Une telle formulation fait apparaître une compréhension approximative de la délocalisation des électrons : un gain

de stabilité et le « déplacement des doubles liaisons le long du cycle ». Mais L'élément stabilisateur pour ces étudiants semble être la simple liaison (σ), localisée. Comme les liaisons π (assimilées ici aux doubles liaisons) sont délocalisées, elles sont moins stables. De plus, l'utilisation de l'expression « mélange de simple et double liaisons », montre que ces étudiants ont du mal à concevoir la délocalisation des électrons ainsi que le concept de mésomérie en termes d'orbitales moléculaires.

La référence à la réactivité des doubles liaisons (15 étudiants) traduit ici encore une assimilation de la double liaison avec la liaison π , car en fait le benzène réagit dans ses réactions de substitution ou d'addition par le biais de la liaison π (caractérisé par une faible énergie $E_{\pi} < E_{\sigma}$). Elle conduit à une divergence dans le choix des réponses, même si les justifications mentionnent dans les deux cas une stabilité plus grande pour la simple liaison que pour la double. Pour ceux qui répondent oui (9 étudiants), « *la simple liaison est plus stable que la double, car le benzène réagit toujours avec ses doubles liaisons.* » et pour ceux qui répondent non (6 étudiants), les liaisons σ (étant moins réactives que les liaisons π) devraient être plus stables et posséder une énergie moindre : « *Non, La liaison C-C, caractérisée par une faible énergie, est plus stable que la liaison C=C qui est plus réactive vis-à-vis des électrophiles donc possédant une énergie supérieure.* » On retrouve la conception signalée lors de l'analyse des réponses à la question Q4.a selon laquelle les liaisons sont assimilées aux espèces chimiques isolables où stabilité et réactivité s'opposent sur le plan thermodynamique : les espèces les plus stables énergétiquement sont les moins réactives.

⇒ Q4c2 - la longueur : (C-C) > (C=C) : Oui, 28 ; Non, 35

Tableau 39 : Comparaison des longueurs de liaisons « simples »/« doubles » dans les représentations du benzène

Référence	N (oui)	N (non)
Au recouvrement latéral des OA p	14	18
A l'alternance de simples et doubles liaisons		(10)
A la conjugaison	(7)	
A la mésomérie	(5)	(8)
A la réactivité du benzène		(12)
A la stabilité de la double liaison	14	(12)
A la délocalisation/mobilité des liaisons π		16
A la localisation des liaisons σ		(4)
A la répulsion des électrons		1
N réponses	28	35

Le nombre d'étudiants ayant répondu est de 63 (soit 70%) (cf. tableau 39). Si le pourcentage de réponses négatives (56%) est majoritaire, seulement 18 étudiants (soit 29%) mentionnent l'identité de longueur des liaisons carbone – carbone. Comme pour la question précédente, la délocalisation des électrons π n'est pas explicitement mentionnée dans les différentes justifications. C'est le recouvrement latéral des OA p qui est la cause de cette identité : « *Non, elles ont la même longueur à cause du recouvrement latéral des OA p* », avec parfois la mention de l'alternance de simples et doubles liaisons : « *Non, dans le benzène, toutes les liaisons C – C alternent avec les liaisons C = C, elles sont donc identiques, du fait du recouvrement latéral des OA p* ».

Pour les autres étudiants (17) ayant répondu non, la longueur de la double liaison est supérieure à celle de la simple liaison. C'est principalement la mobilité de la liaison π ou sa « délocalisation » sur tout le cycle, souvent en relation avec la réactivité du noyau benzénique (12 étudiants), qui rend la double liaison (toujours assimilée à la liaison π) moins stable. Elle est donc plus longue que la liaison σ , qui elle reste fixe, localisée entre les deux carbones : « *Non, du fait de sa mobilité, la liaison π rend le noyau benzénique très réactif et fragilise la double liaison moins stable (du fait de la mésomérie, précisent 8 étudiants)* » ; « *$l_{C=C} > l_{C-C}$: dans le benzène la double liaison s'étend sur tout le cycle en forme de boucle, alors que la simple est localisée entre deux carbones* ». La mésomérie est ainsi considérée comme une invariance du squelette σ et une fragilisation de la double liaison suite à la délocalisation des « liaisons δ ». L'absence d'interprétation en termes d'orbitales moléculaires, de délocalisation ou de conjugaison des électrons π confirme que le concept de mésomérie est loin d'être intégré.

On relève chez un étudiant une conception particulière du rôle joué par les électrons dans la formation d'une liaison chimique : « *$l_{C=C} > l_{C-C}$ du fait de la répulsion des électrons entre les deux carbones. Dans la double liaison il ya 2 électrons de plus que dans la simple ce qui induit une augmentation de répulsion et donc de longueur* ». Outre l'attribution d'une réalité structurale aux formules de Kekulé, il semble que cet étudiant limite la liaison à une interaction entre charges. Plus le nombre de charges négatives augmentent, plus elles ont tendance à se repousser et donc plus la longueur de liaison augmente.

Les étudiants (28) d'accord avec la proposition selon laquelle la longueur des liaisons (C – C) est supérieure à celle des liaisons (C = C) semblent considérer que les représentations de Kekulé traduisent une réalité structurale où alternent des simples et doubles liaisons. Par exemple, les justifications suivantes qui se réfèrent, soit au recouvrement latéral des OA p –

« Oui, la longueur (C – C) est supérieure à la longueur (C = C), vue le recouvrement latéral des OA p » - soit à la stabilité de la double liaison - « Oui, la longueur de la liaison est fonction de sa force, plus elle est forte et moins elle est longue. Dans le benzène, les liaisons doubles sont plus stables donc moins longues » - seraient correctes dans un système localisé. Cette stabilité est parfois associée à la conjugaison et/ou à la mésomérie, « Oui, la conjugaison fait que la double liaison soit toujours la plus courte et la plus stable (du fait de la mésomérie pour 5 étudiants) », mais le système π résonnant du benzène n'est pas pris en considération.

⇒ Q4c3- Comparer les longueurs moyennes des liaisons simples (C – C) et double (C = C) dans l'éthane et l'éthylène avec celles du benzène en les justifiant.

- Q4c3.1 (C – C) éthane > (C – C) benzène : Oui, 21 ; Non, 35 □
- Q4c3.2 (C = C) éthylène > (C = C) benzène : Oui, 21 ; Non, 44

Sur les 56 étudiants ayant donné une réponse à la question Q4c3.1 (soit 62%), 21 (soit 38%) répondent oui à la question. Mais les justifications apportées sont de deux ordres (cf. tableau 40). 9 d'entre eux (16%) font référence à la délocalisation de façon explicite – « Oui la longueur (C – C) éthane est supérieure à celle du benzène à cause de la conjugaison »- ou implicite : « Oui, dans le benzène les liaisons σ sont moins longues que dans l'éthane, car intercalées avec des doubles liaisons ».

Tableau 40 : Comparaison des longueurs des liaisons carbone – carbone dans le benzène et l'éthane

Référence	N (oui)	N (non)
A l'alternance de simples et doubles liaisons	4	
A la conjugaison	5	
Au recouvrement axial sp^2/sp^2 dans le benzène	12	
Au recouvrement axial (liaison σ) (sp^3/sp^3) dans les deux cas		12(+9)
à la liaison σ	(11)	14+ (18)
N réponses	21	35

Pour les 12 autres, c'est la différence dans le recouvrement axial des OA hybrides qui explique que la liaison soit plus courte dans le benzène que dans l'éthane : « Oui, la longueur C - C dans le benzène est inférieure à celle de l'éthane parce qu'obtenue par un recouvrement sp^2/sp^2 ». Il est possible, en invoquant l'hybridation sp^2 dans le benzène, que ces étudiants pensent à la délocalisation que la formation de la liaison permet, mais une autre interprétation est possible si l'on prend en considération une autre formulation proche : « Oui, car la liaison σ est obtenu par un recouvrement axial sp^3/sp^3 dans l'éthane et un recouvrement axial sp^2/sp^2 dans le benzène ». La mention de la différence entre les OA hybrides conduisant à la formation de la liaison σ permet également de penser que, comme

dans le cas de la question Q4_b, c'est la relation entre le caractère s des orbitales hybrides et la force, donc la longueur, de la liaison σ qui est en jeu : plus le caractère s est élevé ($sp^2 > sp^3$), plus la liaison est forte, donc plus elle est courte.

La réponse non (35 étudiants) est associée à l'égalité des longueurs des liaisons σ dans l'éthane et le benzène. Egalité justifiée par le fait qu'elle résulte toujours d'un recouvrement axial, « *les deux longueurs sont égales, car la liaison σ est toujours obtenue par un recouvrement axial* » (21 étudiants dont 12 précisent : sp^3/sp^3), ou simplement parce que la simple liaison C – C est une liaison σ : « *Etant une liaison σ , la liaison C - C a la même longueur dans les deux molécules* » (14 étudiants). Ces étudiants semblent, d'une part attribuer une réalité structurale aux représentations de Kekulé, d'autre part considérer que la délocalisation des électrons π sur l'ensemble du noyau benzénique n'a aucune influence sur le système localisé caractérisant les liaisons σ .

Sur les 65 étudiants ayant répondu à la question Q4_{c3.2} (tableau 41) (soit 72%), la majorité (68%) a donné une réponse négative. Ils ne sont cependant que 13 (soit 20%) à faire référence à la conjugaison pour justifier leur réponse « *(C=C) éthylène < (C=C) benzène* ». Par exemple, parmi les 10 étudiants qui citent explicitement la conjugaison, 4 écrivent : « *Non, la*

Tableau-41: Comparaison des longueurs des liaisons carbone – carbone dans le benzène et l'éthylène

Référence	N (oui)	N (non)
A la conjugaison	4	13
A l'alternance de liaisons σ et de doubles liaisons	15	
Au recouvrement axial et latéral (sp^2/sp^2 et p/p)	(5)	17
A la double liaison $\sigma+\pi$		(8)
A l'identité des longueurs mais < à C - C		12
A un effet stérique lié la géométrie cyclique du benzène	2	
Référence à la répulsion des électrons		2
Nombre réponse	21	44

double liaison dans le benzène a une longueur intermédiaire entre la double et la simple à cause de la conjugaison ». Pour 3 autres étudiants, « *Le recouvrement des orbitales atomiques p dans le cycle benzénique (forme circulaire) fait que la double liaison C=C soit plus comprimée qu'en chaîne ouverte dans l'éthylène, d'où $l_{C=C}$ éthylène < $l_{C=C}$ benzène* ». Cette formulation, dans laquelle apparaît une contradiction, laisse supposer que c'est plus à un effet stérique qu'à la diminution de la probabilité de présence des électrons de liaison suite à la délocalisation qu'est due la longueur de liaison plus grande dans le benzène. Ce qui illustre une certaine incompréhension des systèmes conjugués. Comme pour la question Q4_{c2}, la répulsion entre les électrons de liaison, plus nombreux dans l'éthylène que dans le benzène,

est également évoquée par deux étudiants pour justifier que (C=C) éthylène < (C=C) benzène : « la double liaison dans l'éthylène est inférieure à celle du benzène du fait de la répulsion des électrons π ».

Pour les autres étudiants ayant répondu non à la question (29 étudiants, soit 45% des réponses), les longueurs des liaisons sont égales. Pour 17 d'entre eux la justification repose sur le fait que dans l'éthylène comme dans le benzène : « ... la double liaison ($\sigma+\pi$) s'obtient toujours par un recouvrement axial (sp^2/sp^2) et latéral (p/p)... ». La délocalisation des électrons dans le cycle benzénique est donc oubliée. Pour les autres étudiants, « les (C=C) benzène ont la même longueur que les (C=C) éthylène mais inférieure à la simple liaison C-C ». On peut dire que, pour l'ensemble de ces étudiants, la représentation des simples et doubles liaisons dans les formules du benzène correspond à une réalité structurale.

Pour justifier leur réponse positive, « Oui, ((C=C) éthylène > (C=C) benzène) » (21 étudiants), 15 étudiants font référence à l'alternance de simples et de doubles liaisons dans le cycle benzénique : « les (C=C) benzène sont moins longues que les (C=C) éthylène car intercalées avec des liaisons sigma ». Quatre autres se réfèrent de façon explicite à la conjugaison : « La longueur de la double liaison dans le benzène équivaut à « une liaison et $\frac{1}{2}$ » en raison de la conjugaison. Elle est de ce fait inférieure à la double liaison dans l'éthylène ». Il semble que ces explications, même si elles évoquent implicitement ou explicitement la conjugaison, s'en tiennent au système localisé. En effet, le fait de parler d'une « liaison et demi » entre deux atomes de carbone peut laisser supposer, comme nous l'avons signalé dans l'introduction du chapitre (Bucat & Mocerino, 2009), que pour ces étudiants les six atomes de carbone du noyau benzénique sont avant tout reliés par un doublet de liaison ; les trois autres doublets se partageraient à égalité entre les six liaisons. La liaison carbone – carbone dans le benzène serait ainsi équivalente à 1,5 liaison classique (doublet liant). Sa longueur serait alors inférieure à la double liaison de l'éthylène qui, elle, serait égale à deux doublets liants. La « conjugaison » suggérée par la représentation des formules limites seraient ainsi vue comme un partage de doublet entre les différentes liaisons impliquées et non comme une délocalisation des électrons π sur l'ensemble des six liaisons.

On retrouve enfin chez deux étudiants une explication faisant intervenir un effet stérique en rapport avec la géométrie cyclique du benzène : « la double liaison dans l'éthylène est supérieure à celle du benzène du fait de l'effet stérique dû à la géométrie cyclique de ce dernier ».

Commentaires

L'analyse des réponses des étudiants montre qu'ils sont peu nombreux à interpréter la figuration du benzène par des formules limites mésomères comme représentant l'existence d'un système π conjugué décrivant une liaison intermédiaire entre la simple et la double liaison. Pour la majorité d'entre eux, la représentation des simples et doubles liaisons dans les représentations de Kekulé du benzène s'avère correspondre à une réalité structurale. Si la référence à la conjugaison paraît présente à l'esprit de certains étudiants, c'est plutôt de façon implicite qu'explicite : ils parlent « d'alternance de simple et double liaisons », de « mélange de simple et double liaisons » ou de « déplacement des doubles liaisons le long du cycle ». Comme aucune justification ne fait référence à la délocalisation des électrons π au sein du « nuage électronique » généré par le recouvrement des orbitales p des six atomes de carbone, il semble que la « conjugaison » suggérée par la représentation des formules limites soit vue comme un partage de doublet entre les différentes liaisons impliquées. De plus, ils sont nombreux à considérer que la délocalisation sur l'ensemble du noyau benzénique n'a aucune influence sur le système localisé caractérisant les liaisons σ . Dans leur description du système π résonnant du benzène, certains expliquent cette délocalisation en invoquant l'effet mésomère. Mais la mésomérie est considérée comme une invariance du squelette σ et une fragilisation de la double liaison suite à la délocalisation des « liaisons π ». L'absence d'interprétation en termes d'orbitales moléculaires, de délocalisation ou de conjugaison des électrons π confirme que le concept de mésomérie est loin d'être intégré.

Quant aux étudiants qui considèrent que les représentations de Kekulé traduisent l'existence d'une alternance de liaisons simples et doubles liaisons, quand il s'agit de comparer les caractéristiques des liaisons carbone - carbone ils sont nombreux à considérer que la simple liaison (dénommée sigma) a toujours la même longueur, quel que soit le système (éthane, éthylène, benzène), du simple fait qu'elle résulte d'un recouvrement axial. Il en est de même pour la « double liaison » ($\sigma+\pi$) dans l'éthylène et le benzène car elle résulte toujours d'un recouvrement axial (sp^2/sp^2) et latéral (p/p). En ce qui concerne la comparaison de la stabilité ou de la réactivité des liaisons, apparaît de nouveau la conception selon laquelle la simple liaison est identifiée à la liaison σ et la double liaison, issue d'un recouvrement latéral d'OA p, est assimilée uniquement à une liaison π . Ainsi, la liaison σ (la simple liaison) qui est moins réactive qu'une liaison π (la double liaison) devrait être plus stable et posséder une énergie moindre ; la réactivité de la liaison π est assimilée à celle de la double liaison en tant qu'entité unique, ce qui leur fait écrire qu'elle est plus instable et donc plus longue que la liaison σ . La confusion d'interprétation des étudiants entre la double liaison

et la liaison π serait induite, pour quelques étudiants interviewés, par le vocabulaire des enseignants durant leur enseignement, tels que « *pour passer de l'isomère cis à l'isomère trans il faut casser la double liaison..* » ou encore « *l'addition de H₂O sur la double liaison donne...* », etc. Deux autres conceptions ont été mises en évidence chez certains étudiants :

- la liaison résulte d'une interaction électrostatique simple entre charges positives (le noyau) et négatives (les électrons de liaison). Plus le nombre de charges négatives augmentent, ce qui serait le cas pour une liaison double, plus elles ont tendance à se repousser et donc plus la longueur de liaison augmente ;

- la longueur de la liaison carbone – carbone du benzène, qualifiée de partiellement double (une liaison et demie) serait inférieure à celle de la double liaison de l'éthylène qui, elle, serait égale à deux simples liaisons.

On peut conclure que :

- la mise en relation de la représentation de Lewis du benzène avec le concept d'orbitale moléculaire du modèle quantique est loin d'être réalisée par les étudiants ;

- la notion de délocalisation des électrons π et de ses conséquences sur les espèces chimiques, en termes de longueur et d'énergie de liaison, est mal appropriée par la majorité des étudiants.

3.3. L'intégration des savoirs relatifs aux caractéristiques des liaisons covalentes

La majorité des étudiants semble avoir intégré des savoirs, pouvant être qualifiés de procéduraux, relatifs aux caractéristiques des liaisons simples et multiples : les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π ; la libre rotation est permise dans le cas des liaisons simples, elle ne l'est pas dans le cas des doubles liaisons suite à l'existence de la liaison π ; la classification de la stabilité (force) et de la stabilité des différents ordres de liaisons est la suivante (C – C) > (C=C) > (C \equiv C).

Ils sont par contre peu nombreux à être capable de donner des justifications satisfaisantes à leurs réponses. Ils semblent donc ne pas avoir intégré de savoir opérant (ou déclaratif) sur le sujet. Les justifications fournies sont généralement imprécises ou incohérentes et font ressortir un certain nombre de conceptions alternatives chez une forte proportion d'étudiants :

- un recouvrement axial d'orbitales atomiques (hybrides), conduisant à la formation d'une liaison σ , ne se produit que dans le cas d'une simple liaison ;

- les liaisons multiples sont considérées comme une entité unique issue uniquement d'un ou plusieurs ROA latéral : elles ont donc les caractéristiques d'une liaison π ;

- en conséquence les liaisons doubles ou triples (caractérisées par l'existence de liaisons π) sont moins fortes que la simple liaison σ ;

- et comme, plus la liaison est stable/forte plus elle est courte, la simple liaison σ étant considérée comme la plus stable, elle est donc la plus courte ;

- les liaisons σ et π sont assimilées aux espèces chimiques isolables où stabilité et réactivité s'opposent sur le plan thermodynamique (comme σ est moins réactive que π , $E_{\sigma} > E_{\pi}$). Il en résulte que la stabilité de la simple liaison (σ) serait plus grande que la stabilité des doubles et triples liaisons (plus réactives).

L'analyse des réponses relatives aux caractéristiques des liaisons carbone – carbone dans le cas du benzène montre que la majorité des étudiants attribue une réalité structurale aux liaisons simples et doubles figurant dans les représentations de Kekulé. Ainsi la formulation intentionnelle des questions a bien orienter les réponses des étudiants vers la réalité structurale, ce qui traduit une intégration conceptuelle déficiente des notions de mésomérie, de conjugaison ou de délocalisation des électrons π sur le cycle benzénique :

- la « conjugaison » est vue comme un partage de doublet entre les différentes liaisons impliquées ;

- la délocalisation sur l'ensemble du noyau benzénique n'a aucune influence sur le système localisé caractérisant les liaisons σ ;

- la mésomérie est considérée comme une invariance du squelette σ et une fragilisation de la double liaison suite à la délocalisation des « liaisons π ».

Les étudiants ont tendance à utiliser des savoirs relevant du système localisé pour expliquer les phénomènes de la délocalisation.

On peut conclure en disant que de nombreux étudiants ne sont pas capables de mettre en relation les modèles de Lewis (liaisons simples, doubles triples) et quantique (orbitales moléculaires σ et π) de la liaison covalente, et de coordonner les représentations y afférant, pour décrire des liaisons, aussi bien dans les systèmes localisés que délocalisés, en termes de symétrie (pourvue ou dépourvue de symétrie axiale), de localisation ou de délocalisation d'électrons, de stabilité (force) et de longueur.

4. Conclusion

Lorsqu'on demande aux étudiants de décrire en termes d'orbitales moléculaires des liaisons figurées par des traits (simple, double ou triple) dans des représentations de Lewis de

molécules, c'est une description sous forme de cases quantiques qui est majoritairement choisie par les étudiants. Ce qui semble important pour ces étudiants c'est d'obtenir une répartition des électrons qui permet d'apparier des électrons pour former un ou plusieurs doublets de liaison en conformité avec la représentation de Lewis. Cet appariement est illustré par des flèches reliant les différentes cases (s, p ou « pseudo hybrides ») des deux atomes liés contenant un électron célibataire. Ces représentations traduisent une conception « case quantique » des OA. Conception déjà mise en évidence par d'autres auteurs (Cervellati & Perugini, 1981 ; Taber 1997, 2002a ; Nicoll, 2001 ; Tsaparlis & Papaphotis, 2002 ; Nakiboglu, 2003 ; Stefani & Tsaparlis, 2009). En ce qui concerne les OA hybrides du carbone, on retrouve la conception déjà mise en évidence (cf. chapitre 4) : l'hybridation est une opération qui consiste à obtenir une nouvelle configuration électronique de l'atome de carbone (par transfert/excitation d'un électron d'une sous couche s à une sous couche p) conduisant à un nombre d'électrons célibataires conforme à la tétravalence du carbone en vue de former des liaisons σ ou π .

L'intégration du concept d'orbitales atomiques

Les descriptions des liaisons schématisées sous la forme de recouvrements d'orbitales atomiques font ressortir une intégration non satisfaisante de ce que représente une orbitale atomique. Si les orbitales s sont majoritairement représentées avec une symétrie sphérique, par contre une représentation correcte des orbitales p n'est que rarement réalisée. Elles sont au mieux représentées par trois $\frac{1}{2}$ orbitales orthogonales, ce qui met en évidence une mauvaise perception du fait qu'une OA p possède deux lobes de signes opposés orientés suivant une symétrie axiale. Mais le plus souvent on rencontre une représentation sous forme de 4 demi-orbitales identiques, dont le type n'est pas précisé, disposé dans un plan, de façon orthogonale. Représentations que l'on retrouve majoritairement pour représenter les 4 OA hybrides sp^3 . De telles représentations confirment la conception « case quantique » des OA. Ce qui semble important c'est de montrer que, en conformité avec la représentation de Lewis, le recouvrement de deux $\frac{1}{2}$ orbitales (peu importe qu'elles soient s, p ou hybride) conduit à un doublet liant ; chacune des « $\frac{1}{2}$ orbitales/cases quantiques » restantes contient alors des doublets libres.

L'absence de compréhension du concept d'orbitale atomique, la non maîtrise de leur mode de représentation, de leur géométrie et des conditions de leur recouvrement se traduit par un non respect des angles entre les axes des OA supposées hybrides et une absence de mise en relation claire de la géométrie moléculaire (angle entre liaisons, planéité, linéarité, etc.) avec

les différents états d'hybridation. Les représentations convenables données par certains étudiants semblent plus résulter d'une assimilation des représentations dans l'espace aux formules développées planes qu'à des considérations liées à l'hybridation.

L'intégration du concept d'orbitale moléculaire

Ce que semblent avoir retenu les étudiants, c'est que les liaisons, et non les orbitales moléculaires qui ne sont jamais mentionnées, σ résultent d'un recouvrement axial d'OA et les liaisons π d'un recouvrement latéral d'OA p non hybridées. Pour une forte proportion d'étudiant, quelle que soit la molécule, un recouvrement axial d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'une liaison σ , ne se produit que dans le cas d'une simple liaison. Comme, plus la liaison est stable/forte plus elle est courte, la simple liaison σ étant considérée comme la plus stable est donc la plus courte. On retrouve également la conception selon laquelle la dénomination de liaison covalente est réservée à la mise en commun d'un électron par chaque atome pour donner un doublet liant σ (Cokelez & Dumon, 2005 ; Hazzi et al., 2011 – chapitre 3), et pour certains une liaison covalente « *est du genre s – s* ». Cependant, lorsque les atomes liés ont des électronégativités très différentes (cas de HF), le caractère covalent est mis en doute. Enfin, dans le cas des liaisons C – H ou C – C, les étudiants sont peu nombreux à faire référence à des recouvrements mettant en jeu des OA hybrides sp^3 , sp^2 ou sp du carbone. Ces liaisons σ résultent majoritairement d'un recouvrement axial d'OA s ou p des atomes.

En ce qui concerne la formation des liaisons π , si elles résultent bien d'un recouvrement latéral d'OA p, ce recouvrement est simplement vu comme le recouvrement frontal de deux lobes supérieurs ou inférieurs de chaque orbitale, peu importe leur orientation. Les étudiants n'ont pas intégré qu'une OM π est représentée par deux lobes résultant du recouvrement d'orbitales p dont les axes sont parallèles et séparés par un plan nodal. Les conditions de symétrie de recouvrement ne sont pas prises en compte. En outre, les incorrections rencontrées dans les représentations des diagrammes de corrélation des niveaux d'énergie montrent que le principe de stabilisation (OM liantes) ou déstabilisation (OM antiliantes) du système n'est pas pris en considération. De plus le fait que le terme de liaison soit pour les étudiants synonyme d'OM fait que les électrons des doublets libres ne sont pas positionnés sur ces diagrammes.

Le sens donné aux traits représentatifs des liaisons

Les termes de simple, double et triple liaison pour qualifier les simple, double ou triple traits sont très peu utilisés. Les double et triple traits ne sont aucunement associés, ni au terme covalent, ni à deux ou trois liaisons de natures et de propriétés différentes : ce sont des liaisons ($\sigma + \pi$) ou ($\sigma + 2\pi$). Ces liaisons sont considérées comme une entité unique issue uniquement d'un ou plusieurs ROA latéral : elles ont donc les caractéristiques d'une liaison π . En conséquence les liaisons double ou triple (caractérisées par l'existence de liaisons π) sont moins fortes et plus longues que la simple liaison σ .

Dans le cas particulier du benzène, il apparaît que la majorité des étudiants attribue une réalité structurale aux liaisons simples et doubles figurant dans les représentations de Kekulé du cycle benzénique. En dehors du fait que l'on retrouve les conceptions déjà relevées pour les simple et double liaisons, d'autres conceptions alternatives ont été mises en évidence concernant les concepts de mésomérie, de conjugaison ou de délocalisation des électrons π sur le cycle benzénique :

- la « conjugaison » est vue comme un partage de doublet entre les différentes liaisons impliquées ;
- la délocalisation sur l'ensemble du noyau benzénique n'a aucune influence sur le système localisé caractérisant les liaisons σ ;
- la mésomérie est considérée comme une invariance du squelette σ et une fragilisation de la double liaison suite à la délocalisation des « liaisons π ».

Pour conclure

Cette étude montre que le savoir intégré par la majorité des étudiants ne peut être qualifié de savoir opérant. Ils ont seulement intégré des savoirs, pouvant être qualifiés de procéduraux, relatifs à la liaison covalente et à ses caractéristiques. Ils ne sont par contre pas capables de traduire correctement les représentations des liaisons simples, doubles ou triples dans les formules de Lewis en utilisant les concepts du modèle quantique (orbitale atomique, orbitale moléculaire σ ou π , délocalisation des électrons) et leurs représentations. Cela semble résulter du fait qu'en l'absence d'une intégration correcte des concepts abstraits d'orbitales atomiques pures ou hybrides et d'orbitales moléculaires, ils ont mis en place une structure alternative de raisonnement, ou conception « case quantique » des OA, reposant sur la recherche de la formation d'un doublet de liaison du modèle de Lewis de la liaison covalente. Peu importe alors d'où sont originaires les électrons mis en commun pour former ce doublet.

CONCLUSION GENERALE

En partant de l'hypothèse que les difficultés rencontrées par les étudiants dans l'interprétation de la réactivité des composés organiques ont pour origine leur non maîtrise des concepts du registre des modèles de la liaison covalente, nous avons cherché dans ce travail à analyser dans quelle mesure les étudiants ont intégré les savoirs relatifs à la description des liaisons covalentes à l'aide du modèle de Lewis et du modèle quantique. Pour cela nous avons choisi de confronter les étudiants à ces savoirs enseignés en première et deuxième année (tronc commun) de licence et largement utilisés pour leur caractère opératoire en troisième année lors de l'enseignement de la chimie organique.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés au registre des modèles en essayant d'apporter quelques éclaircissements à ce qu'il faut entendre par modèle et par représentation, à préciser quelles sont les fonctions des modèles et des représentations, à justifier l'utilisation de représentations multiples d'un même modèle ou de divers modèles pour décrire un même objet ou phénomène chimique. On peut en conclure que la perception de la réalité des objets/concepts du monde imaginé de la chimie au niveau infra-microscopique représente un défi sérieux pour les étudiants. Puis l'examen du savoir de référence a été réalisé afin de fournir des repères pour analyser les savoirs assimilés ou non par les étudiants. Nous avons ensuite effectué une double revue de littérature. La première dans le but de définir un cadre théorique d'analyse de l'appropriation des savoirs par les étudiants et de la construction du sens donné aux informations reçues. La deuxième avec comme objectif d'avoir une idée a priori des difficultés susceptibles d'être rencontrées par les étudiants dans l'appropriation des savoirs relatifs à la liaison covalente. Cela nous a conduits à formuler nos questions et hypothèses de recherche.

Dans cette conclusion nous allons reprendre, en essayant de les présenter de façon synthétique, les réponses aux questions qui ont été données dans les conclusions des différents chapitres et nous examinerons la validité de nos hypothèses.

Question. 1 : Sont-ils en mesure de mobiliser des savoirs procéduraux de manière cohérente et de façon adéquate pour mettre en œuvre une procédure systématique de raisonnement permettant de répondre aux questions posées ?

Seuls certains savoirs du niveau moléculaire concernant les éléments structurels des molécules comme la connectivité, les angles et les longueurs de liaison (Jensen, 1998) semblent avoir été retenus par les étudiants. En ce qui concerne le modèle de Lewis, la référence à seulement quelques éléments les plus courants du registre du modèle de Lewis (le respect de la règle du duet et de l'octet accompagné de la référence à la structure électronique des atomes) permet à une majorité d'étudiants de dénombrer dans une structure covalente les doublets liants, les doublets non liants et les éventuelles lacunes électroniques et de déterminer la nature et le nombre de l'ensemble des liaisons dans le cas des représentations de Lewis des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène. Dans ces molécules existent des liaisons (le concept d'orbitale moléculaire n'est jamais mentionné) σ et π . Les liaisons σ résultent d'un recouvrement axial d'OA et les liaisons π d'un recouvrement latéral d'OA p non hybridées. Les valeurs des angles entre les liaisons dans le cas des hydrocarbures saturés, de l'éthylène et de l'acétylène sont mémorisées, sans que la relation entre la géométrie de la molécule et l'état d'hybridation ne soit explicitement réalisée. La majorité des étudiants semble avoir intégré des savoirs, relatifs aux caractéristiques des liaisons simples et multiples : les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π ; la libre rotation est permise dans le cas des liaisons simples, elle ne l'est pas dans le cas des doubles liaisons suite à l'existence de la liaison π ; la classification de la stabilité (force) et de la stabilité des différents ordres de liaisons est la suivante $(C-C) > (C=C) > (C\equiv C)$.

Les étudiants ont donc seulement intégré quelques savoirs, pouvant être qualifiés de procéduraux, relatifs à la liaison covalente et à ses caractéristiques. La mise en réseau de ces savoirs permettant de mettre en œuvre une procédure systématique de raisonnement n'est cependant pas réalisée.

Question. 2 : Arrivent-ils à expliciter et justifier les concepts mis en jeu de manière à leur donner du sens pour les rendre fonctionnel dans leur champ d'utilisation ?

Bien que les étudiants sachent que pour établir la structure de Lewis, il faut connaître la valence de tous les atomes, le sens à attribuer au concept de valence semble poser problème : le nombre d'électrons célibataires ? Le nombre d'électrons de la couche externe ? Le nombre de liaisons ? De plus, la mise en relation de la connaissance du nombre d'électrons de valence avec le nombre de doublets liants et non liants apparaît peu dans les échanges entre étudiants

lors des activités. C'est ainsi qu'au niveau moléculaire le respect de la règle de l'octet ne semble pas être une caractéristique de la représentation de Lewis d'un ion moléculaire et que les qualificatifs de "covalence" et de "doublet liant" sont réservés à la description de la liaison simple C – H. Il en résulte une conception selon laquelle seule la simple liaison (σ) peut-être dite covalente. Elle serait alors distincte des liaisons multiples, qui ne seraient pas covalentes puisqu'elles correspondent à des liaisons ($\sigma + \pi$) ou ($\sigma + 2\pi$). Dans le cas particulier du benzène, il apparaît que la majorité des étudiants attribue une réalité structurale aux liaisons simples et doubles figurant dans les représentations de Kekulé du cycle benzénique. Au niveau électronique ou intramoléculaire (Jensen, 1998), nous avons constaté que la mise en commun d'électrons n'est jamais associée aux descriptions en termes de simple, double et triple liaison ; que dans le cas d'un ion moléculaire, la charge formelle positive est attribuée à une perte d'électron et la charge négative à un gain d'électron de l'atome qui la porte et non au retrait ou à l'ajout d'un électron à l'ensemble des électrons de valence ; que la rupture de la liaison covalente génère des charges (+) ou (-) qui sont identifiées à une lacune électronique ou à un doublet libre.

En ce qui concerne le modèle quantique, nous pouvons dire que le sens donné au concept d'hybridation et à la représentation symbolique d'un état d'hybridation présente un écart assez important avec le savoir de référence enseigné. La combinaison linéaire d'OA et le recouvrement d'OA pour former une OM ne sont pas présents dans l'esprit des étudiants. Les descriptions des liaisons schématisées sous la forme de recouvrements d'orbitales atomiques font ressortir une intégration non satisfaisante de ce que représente une orbitale atomique. Si les orbitales s sont majoritairement représentées avec une symétrie sphérique, par contre une représentation correcte des orbitales p ou des orbitales hybrides n'est que rarement réalisée. La majorité des étudiants ne maîtrise pas la forme géométrique des orbitales atomiques p, ses origines et la notion d'orbitale atomique elle-même leur est étrangère. Pour une forte proportion d'étudiants, quelle que soit la molécule, un recouvrement axial d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'une liaison σ ne se produit que dans le cas d'une simple liaison. Ces liaisons σ résultent majoritairement d'un recouvrement axial d'OA s ou p des atomes, les orbitales hybrides sont oubliées. En ce qui concerne la formation des liaisons π , si elles résultent bien d'un recouvrement latéral d'OA p, ce recouvrement est simplement vu comme le recouvrement frontal de deux lobes supérieurs ou inférieurs de chaque orbitale, peu importe leur orientation. Les termes de simple, double et triple liaisons pour qualifier les simple, double ou triple traits sont très peu utilisés. Les double et triple traits ne sont

aucunement associés, ni au terme covalent, ni à deux ou trois liaisons de natures et de propriétés différentes : ce sont des liaisons ($\sigma + \pi$) ou ($\sigma + 2\pi$). Ces liaisons sont considérées comme une entité unique issue uniquement d'un ou plusieurs ROA latéral : elles ont donc les caractéristiques d'une liaison π . On retrouve également la conception selon laquelle la dénomination de liaison covalente est réservée à la mise en commun d'un électron par chaque atome pour donner un doublet liant σ .

On peut en conclure que de très nombreux étudiants sont dans l'incapacité d'explicitier et de justifier les concepts mis en jeu de manière à leur donner du sens pour les rendre fonctionnel dans leur champ d'utilisation. Notre première hypothèse se trouve validée : Les étudiants ne maîtrisant pas la définition du concept, sont incapables de le situer au nœud d'un réseau de relations cohérent et adéquat.

Question. 3 : Se sont-ils construits des structures de connaissance reflétant au mieux une intégration du savoir « cible » visé par l'enseignement ?

Il apparaît qu'un bon nombre d'étudiants rencontre de réelles difficultés à se souvenir de la procédure à suivre pour représenter une molécule en utilisant le modèle de Lewis. Ces étudiants, bien que possédant certains savoirs conceptuels relatifs au modèle de Lewis, se sont construits une « structure de connaissance » alternative pour donner du sens à de tels concepts assimilés sans une véritable compréhension. Pour eux, il s'agit avant tout de représenter la formule développée de la molécule en faisant figurer les liaisons entre les atomes et en respectant autant que faire se peut la valence des éléments.

En ce qui concerne l'hybridation nous avons considéré que les étudiants utilisent une structure conceptuelle alternative « d'appariement des électrons » pour parler de l'hybridation. Le mode de raisonnement que la grande majorité d'entre eux met en œuvre est le suivant : configuration électronique de l'atome dans son état fondamental → recherche d'une configuration électronique en conformité avec la valence de l'atome → formation d'une liaison (simple, double ou triple) par appariement des électrons, sans considérer les conditions de symétrie pour le recouvrement → hybridation si le nombre d'électrons célibataires ne permet pas la formation du nombre de liaisons identifié.

Lorsqu'on demande aux étudiants de décrire en termes d'orbitales moléculaires des liaisons figurées par des traits (simple, double ou triple) dans des représentations de Lewis de molécules, c'est une conception « case quantique » des OA qui apparaît chez la majorité des étudiants. Ce qui semble important pour ces étudiants c'est encore d'obtenir une répartition

des électrons dans des cases quantiques qui permet d'apparier des électrons pour former un ou plusieurs doublets de liaison en conformité avec la représentation de Lewis. Peu importe alors d'où sont originaires les électrons mis en commun pour former les doublets.

Nous pensons que la structure conceptuelle « d'appariement des électrons » pour parler de l'hybridation aussi bien que la conception « cases quantiques » des OA pour former les liaisons σ et π sont des obstacles d'origine pédagogique provenant de l'enseignement reçu. Non seulement de l'enseignement du modèle de Lewis mais également de la représentation « visuelle » de la structure électronique des atomes en cases quantiques, utilisée dans l'enseignement Algérien dans un but purement symbolique. Cette représentation amène des étudiants à retenir seulement la réorganisation des électrons dans les cases quantiques, représentant une OA hybride ou pure, afin d'obtenir un certain nombre d'électrons célibataires permettant la formation de paires électronique pour réaliser les liaisons.

On peut conclure que les structures de connaissance que les étudiants se sont construits sont assez éloignées du savoir « cible » visé par l'enseignement. Notre deuxième hypothèse est donc validée : « Bien que possédant plusieurs savoirs conceptuels, les étudiants auront tendance à se construire des représentations mentales ou « structures de connaissances » alternatives pour donner du sens à de tels concepts abstraits assimilés sans une véritable compréhension scientifique ».

Question. 4 : Autrement dit ont-ils réalisé une intégration conceptuelle conduisant à des savoirs pouvant être qualifiés d'opérants (ou déclaratifs) ?

Cette étude montre que le savoir intégré par la majorité des étudiants ne peut être qualifié de savoir opérant. Ils ont seulement intégré quelques savoirs, pouvant être qualifiés de procéduraux, relatifs aux différents modèles de la liaison covalente. Ils ne sont pas capables de traduire correctement les représentations des liaisons simples, doubles ou triples dans les formules de Lewis en utilisant les concepts du modèle quantique (orbitale atomique, orbitale moléculaire σ ou π , délocalisation des électrons) et leurs représentations.

Cela semble résulter au niveau moléculaire d'une absence d'intégration correcte du concept d'orbitale atomique, de la non maîtrise de leur mode de représentation, de leur géométrie et des conditions de leur recouvrement. Il en résulte un non respect des angles entre les axes des OA supposées hybrides et une absence de mise en relation claire de la géométrie moléculaire (angle entre liaisons, planéité, linéarité, etc.) avec les différents états d'hybridation. Les étudiants n'ont pas intégré qu'une « liaison » π (le concept d'OM semble

ne pas être connu par les étudiants) est représentée par deux lobes résultant du recouvrement d'orbitales p dont les axes sont parallèles et séparés par un plan nodal. Les conditions de symétrie de recouvrement ne sont pas prises en compte. En outre, le principe de stabilisation du système lors de la formation d'une OM liante ou de déstabilisation pour une OM antiliante semble ne pas être connu.

Au niveau électronique, la structure conceptuelle « d'appariement des électrons » conduit à un certain nombre de conceptions alternatives concernant les concepts de mésomérie, de conjugaison ou de délocalisation des électrons π sur le cycle benzénique : la « conjugaison » est vue comme un partage de doublet entre les différentes liaisons impliquées ; la mésomérie est considérée comme une invariance du squelette σ et une fragilisation de la double liaison suite à la délocalisation des « liaisons π » ; la délocalisation (des liaisons et non des électrons) sur l'ensemble du noyau benzénique n'a aucune influence sur le système localisé caractérisant les liaisons σ . Les étudiants utilisent des concepts des systèmes localisés pour décrire un système délocalisé.

Confrontés à différents modèles pour interpréter un même objet de savoir et à différentes représentations d'un même modèle-objet, comme une molécule, en fonction des faits particuliers qu'il faut expliquer les étudiants sont dans l'incapacité à définir un concept de le situer au nœud d'un réseau de relations cohérent et organisé. On peut en conclure qu'il n'y a pas eu une intégration conceptuelle conduisant à des savoirs pouvant être qualifiés d'opérants.

Conséquences pour l'enseignement

Le concept de liaison covalente est caractérisé par la mise en réseau d'un grand nombre de concepts abstraits des modèles de Lewis et quantique et peut donner lieu à différentes représentations. Notre étude montre que nos étudiants rencontrent de nombreuses difficultés pour articuler les concepts des différents modèles. Il semble de plus que leur élaboration du sens de ces concepts s'opère plutôt sur les représentations que sur la réalité infra-microscopique qu'elles représentent. Pour améliorer l'intégration conceptuelle des modèles de la liaison covalente, il conviendrait dans un premier temps d'éviter de favoriser le développement du modèle « cases quantiques » des OA, et donc la structure de raisonnement basée sur « l'appariement des électrons », en utilisant dans l'enseignement une représentation des orbitales hybridées et non hybridées en case quantique. Il conviendrait ensuite que les enseignants distinguent clairement dans leurs enseignements les éléments des différents modèles enseignés. L'accent doit être mis beaucoup plus sur le sens à donner au modèle en apportant une explication précise de la nature des concepts mis en jeu. Par exemple, pour

l'hybridation, il nous semblerait plus pertinent d'introduire le concept mathématique d'hybridation, sans le symboliser à l'aide de cases quantiques, seulement après avoir parlé des différentes géométries possibles des molécules à un atome central à partir de la méthode VSEPR et discuté de la manière d'obtenir, à partir des orbitales s et p de symétries différentes d'un atome, de nouvelles orbitales équivalentes permettant de retrouver les angles de liaisons compatibles avec l'expérience.

Afin d'éviter que les étudiants ne tombent dans l'apprentissage mécanique et superficiel des modèles, il faudrait d'autre part encourager les étudiants à réfléchir aux liens existant entre les différents concepts et procéder du coup à la distinction entre les différents modèles. Par exemple en insistant sur la mise en relation explicite des doublets liants et non liants du modèle de Lewis avec les concepts d'orbitales moléculaires σ et π liantes, antiliantes et non liantes, leur positionnement dans un diagramme de corrélation des niveaux d'énergie, les conditions de symétrie de recouvrement des OA pour former les OM, en prenant le temps de faire une distinction claire entre les deux systèmes à électrons localisés ou délocalisés. Pour atteindre un tel objectif, Frailich et al. (2007) proposent l'utilisation d'outils de visualisation combinée avec un apprentissage coopératif.

Perspectives

Nous envisageons, dans un travail ultérieur, d'évaluer la capacité des étudiants à réaliser la relation structure/réactivité. En effet, pour réaliser cette relation il est important que les étudiants aient une compréhension claire des idées sous-jacentes (structure et stéréochimie, liaisons et polarité des molécules, nature de la liaison chimique et charges formelles, etc.) de façon à donner du sens aux mécanismes réactionnels. Partant de nos résultats et conclusions montrant que les étudiants n'ont souvent qu'une connaissance superficielle des concepts et des modèles de la liaison covalentes, nous chercherons à analyser leur niveau d'intégration des concepts liés à la réactivité des composés organiques : polarité et polarisabilité d'une liaison, mésomérie, interactions électroniques en relation avec les effets inducteurs et mésomères. Nous essaierons également d'évaluer s'ils sont capables de mobiliser ces concepts pour interpréter la réactivité de composés organiques.

Ce travail permettrait de compléter le recueil d'informations sur les difficultés d'intégration des connaissances rencontrées par les étudiants de l'ENS. L'objectif étant de faire des propositions concernant l'enseignement pour améliorer les connaissances relatives au contenu disciplinaire ou SMK (Subject Matter Knowledge) des futurs enseignants du

secondaire et à développer leurs connaissances pédagogiques nécessaires pour enseigner ces contenus.

BIBLIOGRAPHIE

- Agrebi, S. (2004). *Les mécanismes en chimie organique*. Thèse de doctorat, Université Lyon 2.
- Anderson, T.L. & Bodner, G.M. (2008). What can we do about 'Parker'? A case study of a good student who didn't 'get' organic chemistry. *Chemistry Education Research and Practice*, 9, 2, 93-101.
- Arnaud, P. (1990). *Chimie Organique*. Paris: Dunod.
- Ashkenazi, G. & Kosloff, R. (2006). The uncertainty principle and covalent bonding. *The Chemical Educator*, 11, 66-70.
- Astolfi, J.P. (1992). *L'école pour apprendre*. Paris : ESF, (Collection Pédagogiques).
- Bachelard, S. (1979). Quelques aspects historiques des notions de modèle et de justification de modèles, in P. Delattre et M. Thellier (Eds), *Actes du colloque Elaboration et justification des modèles*, Paris, Maloine.
- Barker, V.E. & Millar, R. (2000). Students' Reasoning about basic chemical thermodynamics and chemical bonding: What Changes Occur During a Context-based Post-16 chemistry course? *International Journal of Science Education*, 22, 11, 1171-1200.
- Barlet, R. & Plouin, D. (1997). La dualité microscopique- macroscopique un obstacle sous jacent aux difficultés en chimie dans l'enseignement universitaire. *Aster*, 25, 143-174.
- Barlet, R. (1999). L'espace épistémologique et didactique de la chimie. *L'actualité Chimique*, pp. 23-33.
- Barlet, R., Alagui, A., Otmane, B. & Mahrouz, M. (1999). Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental. Etude critique de la régiosélectivité de l'addition de HBr aux alcènes dissymétriques. *L'Actualité Chimique*, 2, 26-29.
- Bhattacharyya, G. et Bodner, G.M. (2005). It gets me to the product: how students propose organic mechanisms. *Journal of Chemical Education*, 82, 1402-1407.
- Bhattacharyya, G. (2008). Who am I? What am I doing here? Professional identity and the epistemic development of organic chemists. *Chemistry Education Research and Practice* 9, 2, 84-92.
- Bissuel, G. (2001). *Et si la physique était symbolique ?* Paris : PUF.

- Bodner, G.M., (2007). Strengthening conceptual connections in introductory chemistry courses. *Chemistry Education Research and Practice* 8, 93-100.
- Bodner, G. M. & Weaver, G. (2008). Research and practice in chemical education in advanced courses." *Chemistry Education Research and Practice* 9,2, 81-83.
- Brousseau, G. (1998). *Théorie des situations didactiques*. Grenoble : La pensée Sauvage.
- Cassirer, E. (1910). *Substance et fonction, éléments pour une théorie du concept*. Traduction française 1977, Paris : Les éditions de Minuit.
- Cervellati, R., & Perugini, D. (1981). The understanding of the atomic orbital concept by Italian High School students. *Journal of Chemical Education*, 58, 7, 568-569.
- Charlot, Bernard. (1997). *Rapport au savoir : éléments pour une théorie*. Paris : Anthropos.
- Champagne, A.B., Klopfer, L.E., Desena A. & Squires, D.A., (1981). Structural representations of student's knowledge before and after science instruction. *Journal of Research in Science Teaching*, 18, 97-111
- Cokelez, A. & Dumon, A. (2005). La liaison chimique: du savoir de référence au savoir appris au lycée. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 99, 1011-1023..
- Coll, R.K. & Treagust, D.F. (2001). Learners' mental models of chemical bonding. *Research in Science Education*, 31, 357-382.
- Coll, R.K. & Treagust, D.F. (2002). Exploring tertiary students' understanding of covalent bonding. *Research in Science and Technological Education*, 20, 2, 241-267.
- De Jong, O. (1998). Points de vue de professeurs et de futurs professeurs de chimie concernant l'enseignement de la combustion. *Aster*, 26, 183-205.
- Desautels, J. & Larochelle, M. (1989). *Qu'est-ce que le savoir scientifique ?* Les Presses de l'Université Laval, Québec.
- Develay, M. (1992). *De l'apprentissage à l'enseignement, pour une épistémologie scolaire*. Paris : ESF, Collection pédagogies.
- De Vecchi, Gerard. (1992). *Aider les élèves à apprendre*. Paris, Hachette Éducation, p. 142
- Dori, Y.J. & Hameiri, M. (2003). Multidimensional analysis system for quantitative chemistry problems - Symbol, macro, micro and process aspects. *Journal of Research in Science Teaching*, 40, 3, 278-302.
- Driver, R. & Easley, J. (1978). Pupils and paradigms: a review of literature related to concept development in adolescent science students. *Studies in Science Education*, 5, 61-84.
- Drouin, A.M. (1988). Le modèle en questions. *Aster*, 7, 1-20.
- Drouin, A.M. & Astolfi, J.P. (1992). La modélisation à l'école élémentaire, in. *Enseignement et apprentissage de la modélisation en science*. Paris : INRP.
- Dumon, A. & Sauvaitre, H., (1995). Comment les étudiants s'approprient-ils le modèle quantique de la liaison chimique ? *L'Actualité Chimique*, 4, 13-22.
- Dumon, A. (2005). *La chimie et les modèles*. Communication personnelle.

- Dumon, A. & Merlin, A. (1988). Difficulties with molecular orbitals. *Education in Chemistry*, 25, 2, 49-52.
- Duval, R. (1995). *Sémiosis et pensée humaine*, Neuchâtel : Peter Lang.
- Fauconnier, G. & Turner, M. (1998). Conceptual integration networks. *Cognitive Science*, 22, 2, 133-187.
- Ferguson, R., & Bodner, G.M. (2008). Making sense of the arrow-pushing formalism among chemistry majors enrolled in organic chemistry. *Chemical Education Research and Practice*, 9, 102–113
- Frailich, M., Kesner, M., & Hostein, A. (2007). The influence of web-based chemistry learning on students' perceptions, attitudes and achievements. *Research in Science and Technological Education*, 25, 2, 179-197.
- Garnett, J.P. & Hackling, M.W. (1995). Students' alternative conception in chemistry: A review of research and implications for teaching and learning. *Studies in Science Education*, 25, 69-95.
- Geddis, A.N. (1993). Transforming subject-matter knowledge: the role of pedagogical content knowledge in learning to reflect on teaching. *International Journal of Science Education*, 15, 6, 673-683.
- Gentner, D. & Stevens, A.L. (EDS.) (1983). *Mental models*, Hillsdale, NJ: Erlbaum.
- Genzling, J.C. & Pierrard, M.A. (1994). La modélisation, la description, la conceptualisation, l'explication et la prédiction, in *Nouveaux Regards sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences*, Paris : INRP.
- Gilbert, J.K. & Boulter, C. (1998a). Models in explanations, Part 1: Horses for courses? *International Journal of Science Education*, 20, 83-97.
- Gilbert, J.K. & Boulter, C. (1998b). Models in explanations, Part 2: Whose voice? Whose ears? *International Journal of Science Education*, 20, 187-203.
- Gilbert, J.K. & Boulter, C. (1998c). Models in explanations, Part 2: Whose voice? Whose ears? *International Journal of Science Education*, 20, 2, 187-203.
- Gillespie, R.J. (1996). Bonding without orbitals. *Education. Chemical.*, July, 103-106.
- Gillespie, R.J. (2001). Electron Densities, Atomic Charges, and Ionic, Covalent, and Polar Bonds. *Journal of Chemical Education*, 78, 12, 1688.
- Gillespie, R.J. & Matta, C.F. (2001). Teaching the VSEPR model and electron densities. *Chemistry Education Research and Practice in Europe*, 2, 2, 73-90.
- Giordan, A. & De Vecchi, G. (1987). *Les origines du savoir*. Neuchâtel, Paris : Delachaux et Niestlé.
- Giordan, A. (1999). Apprendre : une alchimie complexe. In *Apprendre autrement aujourd'hui ? 10^e Entretiens de la Villette, Cité des Sciences et de l'Industrie*.

- Gold, M. (1988). Chemical education: an obsession with content. *Journal of Chemical Education.*, 65, 780-781.
- Hafner, R. & Steward, J., (1995). Revising explanatory models to accommodate genetic phenomena: Problem solving in the “context of discovery. *Science Education.*, 79, 111-146.
- Hassan, A.K., Hill, R.A. & Reid, N. (2004). Ideas underpinning success in an introductory. Course in organic chemistry. *University Chemistry Education*, 8, 40-50.
- Halbwachs., F. (1973). Histoire de l'explication en physique, in *L'explication dans les sciences*. Paris : Flammarion, (p. 77-81).
- Halbwachs, F. (1974). *La pensée physique chez l'enfant et le savant*, collection zetos, Neuchâtel : Delechaux et Niestlé.
- Harrison, A.G. & Treagust, D.F. (1996). Secondary students' mental models of atoms and molecules: Implications for teaching chemistry. *Science Education*, 80, 5, 509-534.
- Harrison, A. G. & Treagust, D. F. (2000). Learning about atoms, molecules, and chemical bonds: A case study of multiple-model use in grade 11 chemistry. *Science Education*, 84, 3, 352-381.
- Henderleiter, J., Smart, R., Anderson, J. & ELIAN, O. (2001). How do organic chemistry students understand and apply hydrogen bonding. *Journal of Chemical Education*, 78, 1126-1130.
- Hodges, L. C. & Harvey, L. C. (2003). Evaluation of student learning in organic chemistry using the SOLO taxonomy. *Journal of Chemical Education*, 80, 7, 785-787.
- Host, V. (1989). Système et modèles: quelques repères bibliographiques, *Aster*, 8, 187-209.
- Jensen, W. B. (1998). Logic, history and the chemistry textbook: I. Does chemistry have a logical structure? *Journal of Chemical Education*, 75, 6, 679-687.
- Johnstone, A. H. (1991). Thinking about thinking. *International News. Chemistry. Education.*, 36, 7-11.
- Johsua, S. & Dupin, J. J. (1993). *Introduction à la didactique des sciences et des mathématiques*. Paris : PUF.
- Johnson-Laird, P. N. (1983). *Mental models* (Cambridge University Press).
- Keig, F.P. & RUBBA, A.P. (1993). Translation of representations of the structure of matter and its relationship to reasoning, gender, spatial reasoning, and specific prior knowledge. *Journal of Research in Science Teaching*, 30, 8, 883-903.
- Kuhn, T. S. (1970). *The structure of scientific revolution* (Chicago: University of Chicago Press).
- Kind, V. (2004). Beyond appearances: students' misconceptions about chemical ideas. London : Royal Society of Chemistry.

- Khanfour-Armale, R & Le Maréchal. (2009). Représentations moléculaires et systèmes sémiotiques. *Aster*, 48, 63-88.
- Lafarge, D. (2010). *Analyse didactique de l'enseignement – apprentissage de la chimie organique jusqu'à bac+2 pour envisager sa restructuration*. Thèse de doctorat en *Didactique des Sciences Physiques et Chimiques*. Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand.
- Larcher, C. (1996). La physique et la chimie, sciences des modèles in *Didactique appliquée de la physique – chimie*. Paris : Nathan (p.160-178).
- Laszlo, P. (2002). Describing reactivity with structural formulas, or when push comes to shove. *Chemistry Education Research and Practice*, 3, 113-118.
- Lautrey, J. (1999). Pourquoi est-il si difficile d'apprendre ? Cité des Sciences et de l'Industrie. *Apprendre autrement aujourd'hui ? 10e Entretiens de la Villette* (1999)
- Le Marechal, J. F. (1999). Modelling student's cognitive activity during the resolution of problems based on experimental facts in chemical education. In J., Leach, et A.C., Paulsen, (Éds). *Practical Work in Science Education* (pp.195-209).
- Lemeignan, G. & Weil-Barais, A. (1993). *Construire des concepts en physique*. Paris : Hachette.
- Levy Nahum, T., Mamlok-Naaman, R., Hofstein, A. & Krajcik, J. (2007). Developing a new teaching approach for the chemical bonding concept aligned with current scientific and pedagogical knowledge. *Science Education*, 91, 579-603.
- Levy Nahum, T., Mamlok-Naaman, R., Hofstein, A. , Papaphotis, G. & Tsaparlis G. (2008). Conceptual versus algorithmic learning in high school chemistry: the case of basic quantum chemical concepts. *Chemistry Education Research and Practice.*, 9, 323–331.
- Levy Nahum, T., Mamlok-Naaman, R., Hofstein, A. & Kronik, L. (2008). A new "bottom-up" framework for teaching chemical bonding. *Journal of Chemical Education*, 85, 1680-1685.
- Levy Nahum, T., Mamlok-Naaman, R., Hofstein, A. & Taber, K.S. (2010). Teaching and learning the concept of chemical bonding. *Studies in Science Education*, 46, 2, 179-207.
- Loumouamou, A. (1998). *Contribution à la transposition didactique en chimie organique*. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Meheut, M. (2006). Recherches en didactique et formation des enseignants de sciences. Dans Eurydice (Ed), *L'enseignement des sciences dans les établissements scolaires en Europe. Etat des lieux des politiques et de la recherche*, Bruxelles: Eurydice, 55-76. Dans <http://www.eurydice.org>
- Martinand, J.L. (1990). In J. Colomb et J.-L. Martinand : *Enseignement et apprentissage de la modélisation*, Rapport RCP INRP-LIREST. (p.116) Document multigraphié, Lirest. Paris, Université Paris 7.

- Mercier, A. & Buty, C. (2004). Évaluer et comprendre les effets de l'enseignement sur les apprentissages des élèves : Problématiques et méthodes en didactique des mathématiques et des sciences. *Revue française de pédagogie*, 148, 47–59.
- Nakiboglu, C. (2003). Instructional misconceptions of turkish prospective chemistry teachers about atomic orbitals and hybridization. *Chemistry Education Research and Practice*, 4, 2, 171-188.
- Nakiboglu, C. (2008). Using word associations for assessing non major science students' knowledge structure before and after general chemistry instruction: the case of atomic structure. *Chemistry Education Research and Practice*, 9, 309–322.
- Norman, D. N. (1983). Some observations on mental models. In D. Genter & Stevens, A.L. (Eds.), *mental models* (pp. 7-14). Hillsdale, NJ: Erlbaum.
- Nicoll, G.J (2001). A report of undergraduates' bonding misconceptions. *International Journal of Science Education*, 23, 707 –730.
- Orange, C. (1997). *Problème et modélisation en biologie quels apprentissages pour le lycée*. Paris : PUF.
- Papaphotis, G. & Tsaparlis, G (2008a). Conceptual versus algorithmic learning in high school chemistry: the case of basic quantum chemical concepts. Part 1. Statistical analysis of a quantitative study. *Chemistry Education Research and Practice*, 9, 323-331.
- Papaphotis, G. & Tsaparlis, G., (2008b). Part 2. Students' common errors, misconceptions and difficulties in understanding. *Chemistry Education Research and Practice*, 9, 332–340.
- Peterson, R. F. & Treagust, D.F. (1989). Grade-12 students' misconceptions of covalent bonding. *Journal of Chemical Education*, 66, 6, 459-460.
- Pribyl, J. R. & Bodner, G. M. (1987). Spatial ability and its role in organic chemistry: A study of four organic courses. *Journal of Research in Science Teaching* 24, 3, 229-240.
- Popper, K.R.(1984). *L'univers irrésolu. Plaidoyer pour l'indéterminisme*. Paris: Herman.
- Pope, M., Gilbert, J. (1983). Personal experience and the construction of knowledge in science. *Science Education*, 67, 2, 193-203.
- Rivera- Huizar, A. (1997). *Etude didactique et épistémologique de l'enseignement expérimental de la chimie organique*. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Robardet, G. & Guillaud, J.-C. (1997). *Eléments de didactique des sciences physiques*. Paris: PUF.
- Robinson, W.R. (1998). An alternative framework for chemical bonding. *Journal of Chemical Education*, 75, 9, 1074.
- Rollnick, M., Bennet, J., Rhemtula, M., Dharsey, N. & Ndlovu, T. (2008). The Place of Subject Matter Knowledge in Pedagogical Content Knowledge: A case study of South African teachers teaching the amount of substance and chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*. 30, 10, 1365-1387.

- Rumelhard, G. (1986). Qu'est ce qu'un concept scientifique ? *Aster*, 24, 13-14
- Rushton, G.T., Hardy, R.C., Gwaltney, K.P. & Lewis, S.E. (2008). Alternative conceptions of organic chemistry topics among fourth year chemistry students. *Chemistry Education Research and Practice*, 9, 122-130.
- Shulman, L.S. (1986). Those who understand: knowledge growth in teaching. *Education Researcher*, 15, 2, 4-14.
- Hazzi, S., Dumon, A. & Zerkout, S. (2011). Etude des connaissances relatives au modèle de Lewis chez de futurs enseignants de sciences physiques algériens. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 10, 307-333.
- Stefani, C. & Tsapralis, G. (2009). Student's levels of explanation, models and misconceptions in basic quantum chemistry: a phenomenographic study. *Journal of Research in Science Teaching*, 46, 520-536.
- Shane, J. W. & Bodner, G. M. (2006). General chemistry students' understanding of structure- function relationships. *Chemical Educator*, 11, 1-8.
- Silvi, B & Savin, A. (1994). *Nature*, 371, 683-686 et <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/proprie/2laMol.html>
- Sanchez Gomez, P. J. & Martin, F. (2003). Quantum vs « classical » chemistry in university chemistry education: a case study of the role of history in thinking the curriculum. *Chemistry Education Research and Practice*, 4, 2, 131-148.
- Schaefer. G. (1979). Concept Formation in Biology: The Concept 'Growth'. *European Journal of Science Education*, 1, 1, 87-101.
- Taagepera, M. & Noori, S. (2000). Mapping students' thinking patterns in learning organic chemistry by the use of knowledge space theory. *Journal of Chemical Education*, 77, 9, 1224-1229.
- Taber, K.S. (1994). Misunderstanding the ionic bond. *Education in Chemistry*, 31, 100-103.
- Taber, K.S. (1997). *Understanding chemical bonding*. Unpublished PhD thesis, Faculty of Education, Roehampton Institute University of Surrey
- Taber, K.S. (1998). An alternative conceptual framework from chemistry education. *International Journal of Science Education*, 20, 5, 597-608.
- Taber K.S., (1999). Alternative frameworks in chemistry. *Education. Chemistry*, 36, 135-137.
- Taber, K. S. (2000). Multiple frameworks,? Evidence of manifold conceptions in individual cognitive structure. *International Journal of Science Education*, 22, 4, 399-417.
- Taber, K.S. (2001). Building the structural concepts of chemistry: some consideration from educational research. *Chemical Education Research and Practice in Europe*, 2, 123-158.

- Taber, K. S. & Coll, R. (2002). Chemical Bonding. In Gilbert, J. K. et al., (editors) *Chemical Education: Research-based Practice*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers BV, pp.213-234
- Taber K.S. (2002a). Conceptualizing quanta: illuminating the ground state of student understanding of atomic orbitals. *Chemistry Education Research and Practice.*, 3, 145-158.
- Taber, K.S. (2002b). Compounding quanta: probing the frontiers of student understanding of molecular orbitals. *Chemistry Education Research and Practice.*, 3, 159-173.
- Taber, K.S. (2003.). The atom in the chemistry curriculum: fundamental concept, teaching model or epistemological obstacle? *Foundations of Chemistry*, 5, 43–84.
- Taber, K. S. (2005). Learning quanta: barriers to stimulating transitions in student understanding of orbital ideas. *Science Education*, 89, 1, 94-116.
- Taber, K.S. (2005a). Conceptual integration and science learners – do we expect too much? Invited seminar paper presented at the *Centre for Studies in Science and Mathematics Education*, University of Leeds, February.
- Taber, K.S. (2005b). Learning quanta: barriers to stimulating transitions in student understanding of orbital ideas. *Science Education.*, **89**, 94-116.
- Taber, KS (2009). Learning at the symbolic level Chapter 4, in JK Gilbert & DF Treagust (Eds.), *Multiple Representations in Chemical Education. Models and Modeling in Science Education* (pp.75-105). New York: Springer Verlag.
- Tan, K.C.D. & Treagust, D.F. (1999). Evaluating students' understanding of chemical Bonding. *School Science Review*, 81, 294, 75-83.
- Treagust, D.F. (2004). Students' Understanding of the Descriptive and predictive Nature of teaching models in organic chemistry. *Research in Science Education*, 34, 1–20.
- Tsai, C.C. (1998). An analysis of Taiwanese eight graders' science achievement, scientific epistemological beliefs and cognitive structure outcomes after learning basic atomic theory. *International Journal of Science Education.*, 20, 413-425.
- Tsaparlis, G. (1997). Atomic orbitals, molecular orbitals and related concepts: conceptual difficulties among chemistry students. *Research in Science Education.*, 27. , 271-287.
- Tsaparlis, G. & Papaphotis, G. (2002). Quantum-chemical concepts: are they suitable for secondary students? *Chemistry Education Research and Practice.*,3, 2, 129-144.
- Turner, M. (2000). La perspicacité et la mémoire. Conférence lue au Collège de France, à Paris. Disp. sur : <http://www.inform.umd.edu/EdRes/Colleges/ARHU/Depts/English/englfac / MTurner / cdf / cdf 3 .html>.
- Vinner, S. (1997). The pseudo-conceptual and the pseudo-analytical thought processes in mathematics learning. *Educational. Studies in Mathematics.*,34, 97-129.
- Vosniadou, S. (1994). Capturing and modelling the process of conceptual change. *Learning and Instruction.*, 4, 45-69.

- Vergnaud, G. (1990). La théorie des champs conceptuels. *Recherches en didactique des mathématiques*, 10, 23, 133-170.
- Walliser, B. (1977). *Systèmes et modèles, introduction critique à l'analyse de systèmes*. Paris : Seuil.
- Winograd, T. (1975), Frame Representations and the Procedural - Declarative Controversy, in D. Bobrow and A. Collins, eds., *Representation and Understanding: Studies in Cognitive Science*, Academic Press, pp. 185-210.
- Zoller, U. (1990). Students' misunderstandings and misconceptions in college freshman chemistry (General and Organic). *Journal of Research in Science Teaching*, 27, 10, 883-903
-

DOCUMENTS ANNEXES

Annexes du Chapitre 3 (Modèle de Lewis)

- *Annexe 3.1 - Les outils d'investigation*
- *Annexe 3.2- Les éléments du modèle de Lewis introduits dans l'enseignement secondaire (.S) et universitaire (.U)*
- *Annexe 3.3- Les résolutions attendues*
Annexe 3.4- Transcription des activités des étudiants durant les deux tâches.

Annexes du Chapitre 4 (Modèle quantique) 1) Hybridation

- *Annexe 4.1- Les outils d'investigation*
- *Annexe 4.2- transcription des activités des étudiants durant la première tâche : principe de la théorie d'hybridation.*
Annexe 4.3- transcription des activités des étudiants durant la deuxième tâche : schématisation des états d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 en cases quantiques
- *Annexe 4.4 - Les résolutions attendues de la deuxième tâche (G_4)*

Annexe du chapitre.5 (Modèle quantique) 2) Les orbitales moléculaires OM

- *Annexe 5 - Questionnaire papier-crayon : formation et caractéristiques des liaisons σ et π*

Annexe 6 – Liste des figures

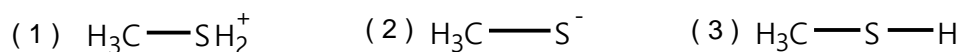
Annexe 7 – Liste des tableaux

Annexes du Chapitre.3 (Modèle de Lewis)

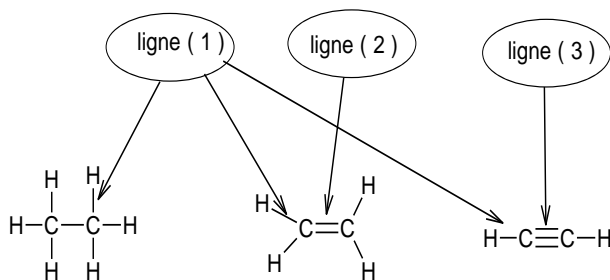
Annexe.3.1 : Les outils d'investigation (questionnaire et activité)

1) Questionnaire papier-crayon

Q.1. "Décrire en dénombrant dans les structures suivantes, les doublets liants (dl), les doublets non liants (dnl) et les éventuelles cases vides (cv), puis représenter ces structures selon le modèle de Lewis ($Z_s = 16$)."



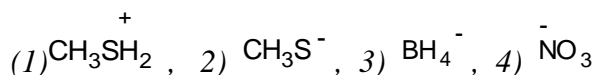
Q.2. "Décrire ce que représentent précisément les lignes 1, 2 et 3 en termes de mise en commun d'électrons selon le modèle de Lewis dans le schéma suivant".



2) Activités (2 tâches)

- **Première tâche** : les structures de Lewis se déduisent grâce à des règles simples : citez-les.

- **Deuxième tâche** : écrire les structures de Lewis des composés



Annexe.3.2: Les éléments du modèle de Lewis introduits dans l'enseignement secondaire (.S) et universitaire (.U).

1 – La liaison covalente

LC.S-1: Dans les molécules organiques les atomes sont liés par des liaisons chimiques appelées, liaisons covalentes.

LC.S-2: Deux atomes liés par une liaison covalente mettent en commun un électron chacun.

LC.S-3: Ces deux électrons mis en commun sont localisés entre les deux atomes et représentés par un trait reliant les symboles des deux atomes.

LC.U-: (Covalence normale et / ou coordinence) La liaison covalente peut être engendrée par deux électrons mis en commun par chacun des deux atomes ou par l'un des deux qui donne le doublet «le donneur» et l'autre qui le reçoit dans sa lacune électronique «l'accepteur».

2- Doublets liants et doublets non liants

DL.S-1 Quand une paire d'électrons constitue une liaison covalente, c'est un doublet liant.

DL.S-2: Un doublet liant est représenté par un trait reliant les deux atomes.

DNL.S-1: Si une paire d'électrons n'est pas partagée entre les deux atomes, c'est un doublet non liant.

DNL.S-2: Un doublet non liant est représenté par un trait à côté du symbole de l'atome.

3 – Règle du duet et de l'octet

DO.S-1: Un atome ou un ion qui a deux électrons sur sa couche externe K a une structure en duet.

DO.S-2: Un atome ou un ion qui a huit électrons sur sa couche externe a une structure en octet.

DO.S-3: Les éléments qui ont une structure électronique en duet ou en octet sont stables.

DO.U-4: La formation de la liaison covalente ne conduit pas nécessairement à la saturation des couches externes par huit électrons (exception à la règle de l'octet) car il peut subsister dans la molécule des lacunes d'électrons sur certains atomes.

4- Structure électronique de l'atome

SEA.S-1: La structure électronique d'un atome c'est la répartition de ses Z électrons sur les différentes couches K, L, M.

SEA.S-2: Pour $Z \leq 18$, les atomes qui n'ont pas une structure en duet ou en octet captent, cèdent ou mettent en commun des électrons pour acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche.

SEA.U-3: La structure électronique d'un atome c'est la répartition de ses Z électrons dans les orbitales s, p, d, f.

SEA.U-4: Les électrons de la couche de valence sont les électrons des orbitales atomiques de nombre quantique principal n le plus élevé.

5- Electrons de la couche externe d'un atome dans une molécule

SEM.S-1: Dans une molécule, les électrons des couches externes des atomes se répartissent en doublets non liants et doublets liants.

SEM.S-2: Les électrons d'un doublet liant sont comptabilisés parmi les électrons du premier et du deuxième atome.

SEM.U-3: Dans une molécule, outre les électrons des couches externes des atomes qui peuvent se répartir en doublets liants et non liants, il faut considérer la présence éventuelle de lacunes électroniques sur certains atomes.

6- Structures de Lewis

SL.S-1: La représentation d'une molécule en utilisant le modèle de Lewis consiste à représenter tous les atomes, avec leurs doublets liants et non liants.

SL.S-2: Pour tous les atomes de la molécule ainsi représentée, la règle de l'octet ou du duet doit être respectée.

SL.S-3: Il arrive qu'on établisse des liaisons double ou triple entre certains atomes pour que la règle de l'octet soit satisfaite.

SL.U-4: La construction d'une structure de Lewis prend pour point de départ la configuration électronique externe des atomes concernés

SL.U-5: La construction d'une structure de Lewis nécessite de relier les atomes concernés par des liaisons de covalence (normale et / ou dative).

SL.U-6: Les liaisons ne sont pas toujours de même nature: introduction des termes ($\sigma + \pi$ ou $\sigma + 2\pi$).

7- Règles de construction d'une structure de Lewis:

RSL.U-1: Pour déterminer le nombre d'électrons des couches de valence des atomes concernés, on ajoute au nombre d'électrons de la couche externe des électrons correspondant à la charge pour un anion ou on en enlève pour un cation.

RSL.U-2: Pour avoir le nombre total de paires d'électrons à répartir autour des atomes dans la molécule on divise par deux le nombre d'électrons de valence obtenu.

RSL.U-3: Il existe des états de valence particuliers pour lesquels il n'y a pas lieu de faire une distinction entre les électrons célibataires (s, p ou d) du point de vue de leur capacité à former une liaison et de la nature de cette liaison (octet étendu)

8- Rupture hétéro lytique

RH.U-1: Le processus inverse de la formation d'une liaison de coordinence est dénommé rupture hétéro lytique (ionique) de la liaison covalente

RH.U-2: L'apparition ou la disparition de charges électriques au cours de la formation d'une liaison dative ou d'une rupture hétérolytiques est liée à une modification du rôle de certains doublets.

RH.U-3: Le passage d'un doublet liant sur un seul des deux atomes liés entraîne la création d'un déficit électronique caractérisé par une charge (+1) sur celui que le doublet quitte, et d'un excédent électronique caractérisé par une charge (-1) sur celui qui le reçoit.

RH.U-4: La mise en commun d'un doublet libre (formation d'une liaison dative) entraîne la création d'un déficit électronique (+1) sur le donneur et d'un excédent électronique (-1) sur l'accepteur.

Annexe 3.3 : Les résolutions attendues

Nombre total d'électrons de valence	Nombre de doublets	Distribution des doublets liants et non liants	Charges formelles
CH₃-SH			
<p>C: 1s² 2s² 2p², soit 4 électrons de valence</p> <p>S: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴, soit 6 électrons de valence</p> <p>H: 1s¹, soit pour les 4 hydrogènes, 4 électrons</p> <p>Il y a donc 14 électrons à répartir</p>	<p>Les 14 électrons sont à répartir en 7 doublets (liants puis non liants)</p>	<p>La valence du carbone est de 4, celle du soufre est de 2 (+ 2 doublets non liants). L'atome de carbone est lié par 3 liaisons covalentes avec 3 atomes hydrogènes et 1 liaison avec l'atome de soufre (règle de l'octet respectée). Dans le cas d'une covalence normale, le soufre peut participer à deux liaisons (1 avec C et 1 avec H). Le respect de la règle de l'octet conduit à l'existence de deux doublets non liants sur le soufre</p> <p>Donc globalement: 5 dl et 2 dnl</p>	<p>D'où la représentation de Lewis de CH₃SH</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
CH₃-SH₂⁺			
<p>C, 4 électrons de valence; S, 6 électrons de valence et 5 H, donc 5 électrons.</p> <p>La charge + conduit à enlever 1 électron: il y a donc (15-1) électrons à répartir</p>	<p>Les 14 électrons sont à répartir en 7 doublets (liants puis non liants)</p>	<p>Par rapport au cas précédent, la formation d'une troisième liaison (avec un deuxième H) nécessite la transformation d'un doublet non liant du soufre en un doublet liant (formation d'une liaison dative). Pour respecter la règle de l'octet, les doublets se répartissent donc autour du soufre en 3 doublets liants et un doublet non liant.</p> <p>Donc globalement: 6 dl et 1 dnl</p>	<p>La formation d'une liaison dative entraîne la création d'un déficit électronique sur le donneur. D'où la représentation de Lewis de CH₃SH₂⁺</p> $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

CH_3-S^-			
<p>C, 4 électrons de valence; S, 6 électrons de valence et 3 H, donc 3 électrons.</p> <p>La charge - conduit à ajouter 1 électron: il y a donc (13+1) électrons à répartir</p>	<p>Les 14 électrons sont à répartir en 7 doublets (liants puis non liants)</p>	<p>Par rapport à CH_3SH, lors de la rupture hétérolytique de la liaison S - H, le doublet liant devient doublet non liant sur l'atome de soufre.</p> <p>Donc présence d'un doublet liant et de 3 doublets non liants autour du soufre.</p> <p>Donc globalement: 4 dl et 3 dnl</p>	<p>Le soufre prend le doublet mis en commun initialement et se charge négativement.</p> $\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-S \\ \quad \\ H \quad \cdot\cdot \\ \quad \quad \cdot\cdot \\ \quad \quad \cdot\cdot \end{array}$

	BH_4^-	NO_3^-
<p>Nombre total d'électrons de valence</p>	<p>B: $1s^2, 2s^2, 2p^1$, soit 3 électrons de valence ; H: $1s^1$, soit pour les 4 hydrogènes, 4 électrons. Il y a donc (7+1) électrons à répartir</p>	<p>3O: 3×6, soit 18 électrons de valence</p> <p>1 N: 1×5, soit 5 électrons de valence</p> <p>Il y a donc (23+1) électrons à répartir</p>
<p>Nombre de doublets à répartir</p>	<p>Les 8 électrons se répartissent en 4 doublets</p>	<p>Il y a donc 12 doublets à répartir (liants puis non liants)</p>
<p>Distribution des doublets liants et non liants</p>	<p>Existence d'une lacune électronique pour le Bore. Ici le bore reçoit un doublet dans sa lacune. Il est «accepteur»</p> <p>L'ion hydrure H fournit le doublet. Il est «donneur»</p>	<p>La valence normale de l'azote est de 3 (+ un doublet liant), celle de l'oxygène est de 2 (+ 2 doublets non liants). N et O appartiennent à la deuxième période, la règle de l'octet doit être respectée et N peut être entouré de 4 liaisons au maximum (dont 1 liaison dative $N \rightarrow O$). Une répartition possible des 12 doublets est la suivante :</p>
<p>Charges formelles</p>	<p>La charge négative a pour origine un excédent électronique (-1) sur l'accepteur (d'où B^-).</p>	<p>D'où une charge globale négative pour l'ion $[NO_3]^-$</p>

Annexe.3.4 : Transcription des activités des étudiants durant les deux taches.

Les transcriptions sont présentées dans des tableaux constitués de quatre colonnes :

1^{ère} colonne : N° du tour de parole (TdP) de 0 à n, chaque (TdP) correspond à un changement de locuteur.

2^{ème} colonne : Le locuteur est indiqué par les initiales de son prénom.

3^{ème} colonne : Les dialogues, les productions vocales.

4^{ème} colonne : Les commentaires.

Codes utilisés dans les transcriptions :

/ : Pause dans le TdP d'un locuteur d'environ une seconde.

(xs) : Pause dans le TdP d'un locuteur de x secondes

(?) : Intonation montante qui peut être associée à une interrogation.

= : Interruption brutale dans un mot par le locuteur.

[] : Chevauchement

: : Allongement d'un son

Inaud : Signale un passage inaudible

(rires) : Indication des rires, sourires, etc.

(...) : Indication des paroles hors contexte du thème

Première activité

La première tâche proposée aux étudiants (les structures de Lewis se déduisent grâce à des règles simples : citez-les) a pour objectif d'analyser à quels éléments du registre du modèle de Lewis, les étudiants se réfèrent préférentiellement.

Ces activités ont concerné un groupe de vingt étudiants subdivisé en cinq s/ groupes de quatre étudiants chacun : G₁ ; G₂ ; G₃ ; G₄ ; G₅.

Chaque groupe est composé de : X ; Y ; Z ; E intervenants dans un ordre quelconque.
L'enseignant est désigné par Pr.

Groupe N° 1

TdP	Durée	Locuteur	Dialogues /productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1		Pr	Bon / vous pouvez commencer / on vous laisse/ vingt minutes pour la mémorisation.	

2		X	<i>On : : au fait / on répond à la question</i>	
3		Y	<i>Eh / demande lui / ce qu'on doit faire : : au juste ?</i>	
4		X	<i>Mr / on donne un exemple et on essaie de répondre ou : : alors.</i>	
5		Pr	<i>On vous demande de citer les étapes et / donc dans chaque étape vous essayez d'expliquer ce qu'il : : faut faire ? c'est bon / vous pouvez commencer.</i>	
6	03 : 0	Z	<i>Ok, je crois que / en fait Lewis c'est quoi ?</i>	
7		X	<i>Ouais ok / on commence : :</i>	
8		Y	<i>Bon / je : :</i>	
9			<i>(X et Y) se concertent en regardant (Z) écrire un exemple. Pour écrire la structure de H Cl / que faut-il faire (?) (M) réfléchi. (2mn)</i>	<i>Début de réflexion à la question</i>
10	06 : 0	Y	<i>Je pense qu'il faut chercher / le n° atomique</i>	
11		X	<i>Eh, oui tu as raison / le n° atomique des éléments (?)</i>	
12		Z	<i>Ah : : Je voie / vous vouliez dire la valence des atomes.</i>	
13		X	<i>Ouais / eu : :</i>	
14		Y	<i>Attendez / est-ce qu'il faut chercher la valence ou le n° atomique (?)</i>	
15		E	<i>(E) qui n'a pas encore parlé s'intéresse à la discussion</i>	
16		X	<i>la différence entre le n° / et : : oui je crois que c'est la valence</i>	
17	11 : 0	Y	<i>S'adressant à (E) attends / on fait / oui je crois qu'il faut faire remplir les cases quantiques</i>	
18		Z	<i>Les cases quantiques / c'est l'atome de Bohr ça, non : :</i>	
19		X	<i>Eh, le remplissage des cases / mais c'est Lewis qu'on nous demande de faire (?)</i>	
20		X	<i>Lewis / c'est la règle de l'octet qu'il faut respecter et donc Cl / il a combien d'électrons externes (?)</i>	
21		Y	<i>Z_{Cl} / c'est 17 donc 1S² 2S² 2P : : combien (?) []</i>	
22		X	<i>2P⁶ / eh non ça fait pas le compte : :</i>	
23		Y	<i>Ah oui ça y est pour avoir 17 il faut continuer / 2P⁶ 3S² 3P / il nous manque combien(?) 3P⁵</i>	<i>Le chlore fait partie de quelle période ?</i>
24	16 : 0	Z	<i>Ah oui ça me revient / (M essaie d'expliquer stylo à la main) la valence c'est la couche externe (?) eh.</i>	
25		X	<i>Le Cl fait une liaison avec le H donc sa valence est un / c'est ça non = (Z) le Cl a sept électrons / non (?)</i>	<i>Ils essaient de déterminer la valence par une autre méthode</i>
26		Y	<i>[] écrit donc la molécule de HCL en respectant la règle de l'octet : :</i>	

27		M	<i>Le Cl fait bien une liaison avec le H / ça lui fait combien (?)</i>	
28	21 :0	X	<i>Ça fait huit / n'oublie pas les doublets libres[] le H a 2 électrons / la règle du duet et de l'octet est respectée</i>	<i>Détermination de la structure à partir d'exemple simple sans pour autant citer explicitement la configuration électronique des couches externes des atomes concernés.</i>

Groupe N° 2

<i>TdP</i>	<i>Durée</i>	<i>Locuteur</i>	<i>Dialogues / productions verbales et autres productions sonores</i>	<i>Commentaires</i>
1		Pr	<i>Allez / vous avez vingt minutes pour / donner une réponse.</i>	
2		X	<i>Ok / je crois que / en fait : : la question au juste c'est quoi ?</i>	
3		Y	<i>On nous demande les règles / eh / de Lewis</i>	
4		X	<i>Tu veux dire / les structures (?)</i>	
5		Y	<i>Eh, oui tu as raison / les struct : : oui / enfin / les règles des structures : :</i>	
6		Z	<i>Oh / je ne me souviens pas : : qu'il ya des règles / Inaud</i>	
7		E	<i>En fait, / on nous demande d'écrire une / structure de Lewis</i>	
8		X	<i>Ok / mais quelle structure (?) : : on nous laisse le choix ? ou alors : :</i>	
9		Y	<i>Attendez / je demande au Pr / Mr / est ce qu'on donne un exemple au choix (?) ou : :</i>	
10	04 :10	Pr	<i>On vous demande de citer les règles / qu'on applique pour : : établir une structure de Lewis et / donc ces règles s'appliquent par étapes. C'est ce qu'on vous demande d'expliquer / en fait. Ok ?</i>	
11		E	<i>Ah / oui : : Lewis ça me revient / c'est la chimie générale première année / non ?</i>	
12		X	<i>[] oui il faut choisir / un élément central et / lui coller les autres : : tu vois ? = eh (xs)</i>	<i>Début de réflexion à la question</i>
13		X	<i>Mais / avant / il faut respecter la règle de l'octet.</i>	
14	07 :30	Y	<i>Oui / tu as raison : : il faut construire les liaisons.</i>	

15		E	Pour ça il faut connaître la valence des atomes / : : non (?)	Ils essaient de se mémoriser la notion de valence
16		X	La valence ? tu veux dire le nombre d'électrons célibataires ?	
17		E	Electrons célibataires : : eh je veux dire le nombre de liaisons / (xs) enfin / la : : tu comprends /	
18		X	Oui / mais on ne connaît pas les atomes : : dont il s'agit (?)	
19		E	[] On nous demande de donner ça / euh / en général.	
20		Y	Donc la / première étape / c'est compter les électrons des couches externes ?	
21		X	Tu veux dire les électrons périphériques des atomes	
22		Y	Périphérique ? c'est la même chose / non ?	
23	15 :00	E	On doit / en principe / trouver le nombre d'électrons de valence de tout les atomes de la molécule.	Confusion entre électrons célibataires, électrons périphériques, électrons de la couche externe.
24		Z	(qui se décide à parler) donc la première étape / c'est trouver tout les électrons de valence et / : : oui, mais comment ?	
25		E	Je crois qu'il faut trouver la configuration électronique	
26		X	Euh /La configuration électronique (?) tu veux dire remplir les cases carrées Is ² ; 2s ² etc. (?)	
27	19 :20	Y	Mais ça, c'est le modèle de Bohr / on est obligé de faire ça ?	
28		E	Tu as raison / la première étape c'est compter les électrons de valence, puis construire les liaisons.	Ils esquivent la contrainte de la configuration électronique et préfèrent rester vagues
29		Z	Les liaisons, c'est des doublets / je pense qu'on doit diviser par deux non (?)	
30		Y	Tu veux dire /on divise le nombre d'électrons de valence /	
31	22 :00	E	C'est vrais / tu as raison et puis on construit la structure.	

Groupe N° 3

TdP	Durée	Locuteur	Dialogues /productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1	00 :00	Pr	Alors / vous avez lu la question : : vous avez	

			<i>vingt minutes pour répondre.</i>	
2	01 :30	X	<i>Mr / on doit citer les règles, on donnant des exemples ou : : (?)</i>	
3		Pr	<i>On vous demande / en fait d'expliquer / comment on construit une structure de Lewis. Essayer de vous mémoriser un peu le modèle de Lewis / ok : :</i>	
4	03 :00	Z	<i>Le modèle de Lewis, c'est / écrire toute les liaisons /</i>	
5		E	<i>[] comme pour les formules développées en chimie orga / oui / mais : :</i>	
6		Y	<i>Pour écrire ça / on doit connaître en principe / la valence des atomes pour respecter la règle de l'octet /</i>	
7		X	<i>[] Ah / oui / la couche de valence = donc / établir la configuration / Inaud</i>	
8		Z	<i>Pour la configuration / il faut connaître le n° atomique /</i>	
9		Y	<i>Tu veux dire / répartir les électrons Z selon 1s2, 2s2, 2p2 etc.</i>	
10	12 :00	E	<i>Ah oui ça me revient / (E essaie d'expliquer stylo à la main) la valence c'est la couche externe (?) eh /</i>	<i>Ils essaient de se mémoriser les notions de configuration et valence des atomes</i>
11		X	<i>Oui, le nombre d'électrons de la couche externe</i>	
12		Z	<i>Ouais / le nombre de liaisons / eh :: autour de chaque atome /</i>	
13	15 : 00	E	<i>Je pense qu'il y a un raisonnement / : : intuitivement / je sais qu'il faut compter tout les électrons de valence.</i>	
14		X	<i>Tu veux dire / tout les électrons célibataires (?)</i>	
15		Y	<i>Ah / ouais / c'est vrais / je pense qu'il faut faire la somme de tout les électrons célibataires des / oui : : des atomes de la molécule.</i>	
16	17 :00	E	<i>Ouais mais / attention / il y a plusieurs choses à la foi : : électrons de valence / électrons célibataires / électrons de la couche externe / est ce qu'il y a une différence(?)</i>	<i>Confusion entre électrons célibataires, électrons de la couche externe, électrons de valence</i>
17		Z	<i>(qui intervient rarement) je crois qu'il faut / peut être / faire la configuration électronique des atomes / non ?</i>	<i>Ils évitent la réponse</i>
18	17 : 00	X	<i>Oui mais / pour faire ça / il faut connaître le</i>	

			numéro atomique je pense / non ?	
19		Y	[] On nous demande les étapes / donc, ce n'est pas nécessaire, à mon avis de connaître Z ::	
20		X	Effectivement / je pense que tu as raison / alors / on fait le point depuis le début /	
21	21 :00	Y	Première étape / déterminer / la valence de tous les atomes de la molécule/ en faisant les différentes configurations électroniques :: c.a.d arriver à déterminer le nombre de liaisons autour de chaque atome / Deuxième étape / construction de la structure / en respectant la règle de l'octet.	Ils n'arrivent pas, cependant à déterminer la notion de valence et la relation qu'elle a avec la configuration électronique

Groupe N° 4

TdP	Durée	Locuteur	Dialogues / productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1	02 :00	E	Les structures de Lewis / ça vous dit quelques choses ?	
2		X	Les acides de Lewis / on a vu ça en chimie orga / mais les structures :: je pense que / euh /	
3		Y	La question n'est pas assez explicite / vous ne trouvez pas (?) (s'adressant à Z) demande au Pr /	
4	04 :01	Z	Mr, on nous demande d'écrire les structures de Lewis / c'est-à-dire les formules développées / ou Alors ? ::	
5		Pr	Les structures de Lewis / ça a un rapport avec le modèle de Lewis / il y a des règles à suivre pour établir une structure à partir d'une formule brute selon ce modèle /	
6		Z	(se retournant vers ses camarades) Ah ! / d'accord.	
7		X	Tu as compris quelque chose ?	
8		Z	Le modèle de Lewis / on a vu ça en chimie générale / durant le tronc commun/ vous vous souvenez (?)	Début de réflexion
9		X	Si, mais /on avaient vu ça à la va vite / vers la fin de l'année.	
10	12 :00	Y	En deuxième année / on a vu le modèle de Lewis dans la partie « liaisons » / mais c'était assez bref également /	
11		E	Ouais / ça me revient / je crois que / euh :: ça a un rapport avec la règle de l'octet, de la liaison covalente, la configuration électronique / mais ça doit suivre un certain raisonnement :: /	Ils essaient de se mémoriser le modèle de Lewis
12		Y	(donne un exemple et essaie de le commenter) dans le méthanol / le carbone est entouré de 4 liaisons, l'oxygène de deux (+ deux doublets non liants) et	Ils évitent de parler de la configuration électronique

			<i>l'hydrogène d'une liaison / ok / tous ces éléments respectent la règle de l'octet ou du duet/</i>	
13		Z	<i>Pour répondre à la question / on doit donc / euh :: écrire la structure provisoirement puis essayer de l'ajuster de façon à respecter la règle de l'octet / c'est ça / non(?)</i>	
14	17 :00	X	<i>Oui / mais pour l'ajuster, il faut / à mon avis connaître la valence de tous les éléments.</i>	
15	19 :00	Y	<i>La valence / mais ça c'est connue depuis le secondaire :: tu as l'hydrogène et les halogènes qui font, un ; l'oxygène, deux, l'azote, trois ; le carbone, quatre ; etc.</i>	<i>Ils se limitent à la valence de quelques éléments « familiers »</i>

Groupe N° 5

<i>TdP</i>	<i>Durée</i>	<i>Locuteur</i>	<i>Dialogues / productions verbales et autres productions sonores</i>	<i>Commentaires</i>
1	02 :00	Pr	<i>Vous avez commencé / la question est claire ?</i>	
2		X	<i>Les structures de Lewis, on s'en souvient un peu, mai / les étapes / on n'a pas vu ça /</i>	
3		Pr	<i>Pour établir une structure de Lewis vous devez procéder à partir d'une formule brute. Il y a une certaine logique à suivre pour écrire ces structures / Je présume que vous les avez vues en chimie générale. Voyons / essayer de vous mémoriser les composés covalents en chimie organiques/</i>	
4	04 :50	Z	<i>Ah ! / d'accord / c'est vrais / les formules développées où l'on doit respecter la règle de l'octet /</i>	<i>Début de réflexion</i>
5		E	<i>La règle de l'octet ? ouais / tu veux dire respecter le nombre de liaisons / autour de / chaque élément ?</i>	
6		Y	<i>[] L'octet c'est huit électrons autour de chaque élément / et comme chaque liaison compte un doublet / donc :: euh /</i>	
7	09 :50	Z	<i>Dans CH₄, le carbone a 4 liaisons donc huit électrons / l'hydrogène / lui / a deux électrons / il respecte la règle du duet.</i>	<i>Ils arrivent à se mémoriser la règle de l'octet et du duet</i>
8		X	<i>En chimie générale / c'était surtout des petites molécules / qu'on nous demander de représenter/ en TD / genre HCl ; NH₃ ; H₂SO₄ ; etc.</i>	
9	11 :35	Y	<i>Exact / je me souviens / la démarche c'était / je crois / compter tous les électrons de</i>	<i>Ile essaient de se souvenir du procédé à suivre pour</i>

			<i>valence, les diviser par deux pour avoir des doublets électroniques</i>	<i>l'établissement d'une structure de Lewis</i>
10		E	<i>[] puis les répartir / entre liaisons et / doublets libres</i>	
11		X	<i>Oui / je me souviens qu'on établissait la configuration électronique des éléments à chaque fois</i>	
12		Z	<i>C'est vrais /, on remplissait à chaque fois / les petits carrés ; 1S₂, 2S₂, 2P etc.</i>	
13		Y	<i>En fait / on cherchait à déterminer / le nombre d'électrons de la couche externe.</i>	
14		E	<i>Tu veux dire le nombre d'électrons célibataires :: non ?</i>	
15		X	<i>La couche externe / euh / ce n'est pas les électrons célibataires ? mais enfin :: je pense que euh ::</i>	
16	16 :00	Y	<i>Mais / moi j'ai la vague impression que / enfin / qu'on nous avait toujours dit que / la couche externe / c'était la couche de valence.</i>	<i>Confusion entre couche externe, couche de valence, électrons célibataires, nombre de liaisons..</i>
17		Z	<i>La couche de valence / c'est le nombre de liaison :: non ?</i>	
18		X	<i>Il me semble qu'il y a une relation entre / euh / le nombre de liaisons et / les électrons célibataires / comme la liaison ::</i>	
19		Y	<i>[] C'est évident / chaque électrons donne une liaison</i>	
20		E	<i>C'est ce que je disais / on comptabilise les électrons de valence et on construit les liaisons / je veux dire / euh / enfin / à partir des électrons célibataires bien sur.</i>	<i>Ils arrivent à citer les étapes sans pour autant être sûrs de la définition de la couche de valence</i>
21	20 :00	Y	<i>Ah / oui / les doublets restants seront euh / des doublets libres. ok</i>	<i>Ils ne font pas référence aux éventuelles lacunes électroniques</i>

Deuxième tâche :

Écrire les structures de Lewis des composés (1) CH_3SH_2^+ , 2) CH_3S^- , 3) BH_4^- , 4) NO_3^-).
 Consiste en la construction de structures de Lewis de molécules chargées ou d'ions en faisant apparaître les doublets liants, non liants et les éventuelles lacunes électroniques.

Le groupe d'étudiant (vingt) concerné est subdivisé quatre s/ groupes de cinq étudiants chacun : G₁ ; G₂ ; G₃ ; G₄. Chaque groupe est représenté par un binôme, composé de : X ; Y ; intervenants dans un ordre quelconque. L'enseignant est désigné par Pr.

Un temps de réflexion nécessaire est donné à tout le groupe avant chaque réponse.

Les transcriptions ont concerné l'activité d'un groupe dans la représentation d'une seule formule parmi les quatre proposées.

Groupe N°1 : Formule CH_3SH_2^+

TdP	Durée	Locuteur	Dialogues/ productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1	00 :00	X	Ecrit la structure CH_3SH_2^+	
2		Y	La structure de Lewis, c'est en fait/ montrer les liaisons	
3		X	Ecrit la structure développée	Avec 3 doublets liants et une charge (+) sur le soufre
4		Pr	Je crois que cette représentation / en fait :: il lui manque quelque chose / vous ne trouvez pas (?)	
5		Y	Effectivement / je pense que / pour le soufre qui porte la charge (+) / il lui manque des électrons.	
6	05 :00	Pr	vous dites qu'il lui manque des électrons (?)	
7		Y	Oui / parce qu'il porte une charge (+)	Il cherche à justifier l'origine de la charge (+)
8		X	[] Ça veut dire qu'il a perdu / un électron	
9		Pr	En fait / je pense que dans les structures de Lewis / on doit respecter la valence des éléments / non (?)	
10		Y	Euh / oui, on doit respecter / la règle de l'octet	
11		X	C'est vrais / chaque élément doit s'entourer de huit électrons ou de deux comme dans le cas de l'hydrogène	
12	08 :00	Pr	Et / si on essayait de faire le décompte :: pour voir	
13		Y	(...) s'adressant à Y en marmottant / inaud	
14		X	Le nombre total des électrons de valence dans cette structure est de 4 pour le C / 5 pour les hydrogènes et / :: inaud. Le soufre compte / 6 électrons externes / donc cela fait 15é en totalité donc 7 doublets + 1é :: le départ de ce dernier laisse une charge (+). (il essaie de trouver la configuration du soufre en schématisant les s/c par des petits carrés) :: le soufre a en fait / deux doublets libres et deux électrons célibataires. Il peut avoir encore 4é ou 6é célibataires s'il utilise la (s/c) d qui compte cinq cases vides, mais comme il n'y a que 2H à placer, la 1° couche de valence suffit à les représenter	Il essaie de déterminer la couche de valence hypothétique, nécessaire à la construction des liaisons.
15		Y	[] Dans cet ion, le carbone partage 4 liaisons avec (3H et 1S)/ le soufre, lui ne peut être lié qu'à 2H d'un côté et au carbone de l'autre :: Si pour le carbone, ça peut s'expliquer :: il a 4 électrons	Distribution Hasardeuse des doublets

			<i>célibataires / pour le soufre par contre / , il possède 2 doublets non liant et 2 électrons célibataires / je pense qu'il peut, en effet, former deux liaisons / euh / datives avec 2 H⁺ / et une liaison covalente avec le carbone. Mais comme il y a une charge (+) / ça veut dire qu'il y a perte d'un électron célibataire avec apparition d'une case vide :: c'est pourquoi / la règle de l'octet ne peut être respecté dans ce cas.</i>	<i>électroniques sur les différentes liaisons du soufre.</i>
16	12 :00	Pr	<i>Vous voulez dire, en fait que / le soufre a perdu un électron célibataire (?)</i>	
17		X	<i>Ouhai / comme il n'est entouré que de 3 doublets / et une charge (+) donc un total de :: 6 électrons avec une lacune électronique.</i>	<i>Il considère la charge (+) comme lacune électronique</i>
18		Pr	<i>Ah / je vois :: la charge (+) équivaut dans ce cas là à une lacune électronique(?) on devrait donc / trouver l'électron perdu quelque part.</i>	
19	15 :00	Y	<i>Non, initialement / il n'y était pas déjà / sinon ça ne serait plus un ion.</i>	

Groupe N°2 : formule [CH₃ S]⁻

<i>TdP</i>	<i>Durée</i>	<i>Locuteur</i>	<i>Dialogues/ productions verbales et autres productions sonores</i>	<i>Commentaires</i>
1	00 :0	X	<i>Ecrit sur le tableau la structure [CH₃ S]⁻ tout en parlant avec Y</i>	
2		Y	<i>Décide de prendre la parole en regardant le Pr : Pour écrire cette structure en Lewis on / calcule le nombre total des électrons de valence/ c'est à dire euh / pour C on a :: tout en faisant un signe de la tête à Y (pour lui demander de l'aider à faire ce calcul.</i>	
3	04 :00	X	<i>Qui commence à calculer pour le carbone C on a : 1x 4 = 4é Pour H: 1x 3 = 3é et pour le soufre 1 S : 1x 6 = 6é On a un total de 13 é, soit 6 doublets plus un électron qui est responsable de la charge négative.</i>	
4		Pr	<i>Il faudrait euh / peut être vérifier si /la règle de l'octet et du duet est respectée (?)</i>	
5		Y	<i>La répartition des différents doublets donne une structure en octet et en duet aux différents atomes soit 4 doublets liants autour de C, un doublet pour chaque liaison C -H et deux doublets</i>	<i>Ils essaient de vérifier si les différents éléments respectent la règle de</i>

			<i>non liants plus une charge négative autour de S ».</i>	<i>l'octet</i>
6	08 :00	X	<i>La règle de l'octet et du duet est de ce fait / respectée / pour tous les éléments</i>	
7		Pr	<i>Vous voulez dire que / cette règle est respectée / même dans le cas du soufre (?)</i>	
8		X	<i>Tout à fait / le soufre compte huit électrons externes :: il est entouré de deux doublets libres, un doublet liant plus une charge négative / ce qui lui fait huit électrons.</i>	<i>Ils considèrent la charge (-) comme doublet libre.</i>
9		Pr	<i>Ah ! / je comprends / euh :: vous voulez dire que la charge (-) correspond à un doublet non liant.</i>	
10	11 :00	Y	<i>Oui / la charge (-) signifie que le soufre a gagné / euh / deux électrons.</i>	<i>Ils confondent la charge formelle avec le doublet non liant. Ici le soufre n'a gagné en fait, qu'un électron</i>

Groupe N°3 : formule [BH₄]⁻

<i>TdP</i>	<i>Durée</i>	<i>Locuteur</i>	<i>Dialogues/ productions verbales et autres productions sonores</i>	<i>Commentaires</i>
1	00 :00	X	<i>Il s'agit de / représenter [BH₄]⁻ en structure de Lewis (tout en l'écrivant au tableau)</i>	
2		Pr	<i>La structure de Lewis, en fait / c'est...</i>	<i>tentative vers la mémorisation du modèle de Lewis</i>
3		Y	<i>C'est montrer tous les doublets des éléments dans la molécule</i>	
4		Pr	<i>Ah ! d'accord / allons y ::</i>	
5		X	<i>Ah / la structure, le bore à l'état fondamental (Z_B =5), c'est / euh :: 1s²,2s²,2p¹</i>	
6		Y	<i>Ça veut dire qu'il a un doublet en s et un électron célibataire en p</i>	
7	05 :00	Pr	<i>Si je comprends le bore a deux cases vides (?)</i>	
8		X	<i>Il a un é célibataire, mais / il peut en avoir trois si on excite un électrons de la s/c s.</i>	
9		Y	<i>Il peut faire en fait 3 liaisons en / euh :: en s'associant à 3 H</i>	
10		Pr	<i>Attention / dans cet ion / on dénombre 4 H</i>	
11	08 :00	X	<i>Dans la structure, le bore (Z_B =5), 1s²,2s²,2p¹ ; a quatre doublets partagés, alors qu'il ne possède que 3 électrons célibataires, il ne peut capter donc que 3H. On ne voit pas d'où sort la quatrième liaison ? »</i>	
12		Pr	<i>Il doit exister / quand même/ une autre méthode</i>	<i>Il essaie de les</i>

			<i>pour expliquer /enfin / la formation de cette structure (?) trouver par ex / le nombre total des doublets :: n'est ce pas (?)</i>	<i>orienter vers la méthode suivie dans de tels cas</i>
13		Y	<i>Ah / ouais :: trouver le nombre total des électrons de valence de / tous les éléments puis / les diviser par deux</i>	
14		Pr	<i>Ok / essayez.</i>	
15	11 :00	X	<i>Comme $Z_B = 5$ sa configuration électronique est $1s^2, 2s^2, 2p^1$. En fait il ne peut avoir au max que 3 électrons célibataires dans sa couche externe. Ajouté aux 4 électrons des hydrogènes, on obtient 7 électrons, ce qui fait 3 doublets plus un électron avec lequel il va former une liaison avec le quatrième hydrogène. Mais alors d'où sort la charge (-) ?</i>	<i>Ils n'arrivent pas à imaginer la construction de la liaison dative entre l'hydrure et le bore)</i>

Groupe N°4 : formule $[NO_3]^-$

TdP	Durée	Locuteur	Dialogues/ productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1	00 :00	X	<i>Soit l'ion $[NO_3]^-$ / on nous demande de l'écrire sous forme de Lewis</i>	
2		Pr	<i>Sous forme de Lewis / euh / ça veut dire quoi au juste (?)</i>	
3		X	<i>C'est l'écrire sous forme développée / je pense</i>	
4		Pr	<i>Ah / d'accord ::</i>	
5		Y	<i>Dans cet ion / si on considère l'atome d'azote comme central / euh :: il va s'unir à 3 atomes d'oxygènes (atomes latéraux) qui ont deux électrons célibataires et deux doublets libres chacun, . Ce qui donne la structure de Lewis suivante :</i> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} = \text{O}$.
6	10 :00	Pr	<i>C'est une structure / qui fait montrer / en fait / des doubles liaisons et des doublets non liant / il faut juste s'assurer / maintenant que ça respecte la règle de construction.</i>	<i>Obtention de 6 liaisons autour de N, ce qui est impossible puisqu'en tant qu'élément de la deuxième période il ne peut en avoir que 4 au max</i>
7		X	<i>Le nombre total des électrons de valence est : $3O : 3 \times 6 = 18\text{é}$ $1N : 1 \times 5 = 5\text{é}$ Soit un total de 23 électrons, donc 11 doublets à répartir et il reste un électron en plus, d'où la charge négative.</i>	<i>Début d'application de la règle de construction</i>
8		Pr	<i>En fait / vous voulez dire :: avec la charge (-) on aura 24 doublets</i>	

9		X	<i>C'est ça / ouais ::</i>	
10		Pr	<i>Je pense qu'il reste / peut être / à situer la position de cette charge</i>	
12		Y	<i>D'habitude / c'est l'oxygène qui porte la charge (-) / comme dans euh :: H- NO₃ avec une liaison en flèche.</i>	<i>Il fait l'analogie avec la liaison dative entre N → O dans l'acide nitrique</i>
13		X	<i>[] voulant récapituler ce qu'a dit Y « La répartition des différents doublets donne une structure en octet / :: Il y a 12 doublets en tout, mais comme c'est un ion chargé négativement, l'azote doit porter une charge positive pour équilibrer et respecter la règle de l'octet, comme dans H-NO₃ où l'azote donne un doublet à l'un des 3 oxygènes »</i>	
14		Pr	<i>Avec ça / euh :: vous pensez que la représentation respecte la règle de stabilité (?)</i>	
15	15 :00	X	<i>Oui / je pense / en fait que tous les éléments semblent / entourer de / leur électrons de valence :: l'azote (cinq) et les 3 oxygènes (six) chacun.</i>	<i>Amalgame entre électrons externes et électrons de valence des éléments</i>

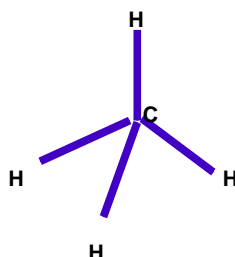
Annexes du Chapitre.4 (Modèle quantique) 1) Hybridation

Annexe.4.1 - Les outils d'investigation : (questionnaire et activité)

1) Questionnaire papier-crayon

Q₁ - Que signifie pour vous l'écriture sp^3 en termes d'hybridation ?

Q₂ - Indiquer sur la représentation suivante de la molécule de méthane la (les) contributions des OA hybrides sp^3 de carbone à la formation de chaque liaison.



Q₃ - Précisez en le justifiant le nombre et la nature des liaisons : (σ , π , covalente, non covalente, etc.).

2) Activités (2 tâches)

- Première tâche :

Durant cette activité (durée moyenne (30mn), la question suivante est posée à deux groupes d'étudiants (G1 et G2) :

La notion de l'hybridation est fréquemment utilisée en chimie organique. « Citez brièvement le principe de cette théorie et le but de son utilisation. »

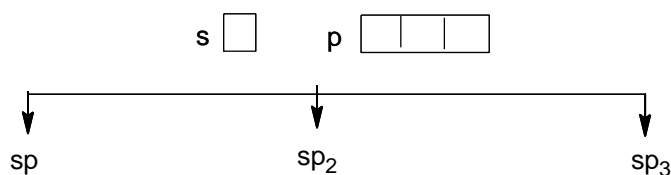
- Deuxième tâche :

A également concerné deux groupes d'étudiants (G₃ et G₄), les étudiants devaient représenter sous forme de cases quantiques les états d'hybridation de divers atomes dans diverses molécules.

Durant cette tâche, une question est posée à chacun des deux groupes d'étudiants (G₃ et G₄).

1) Tâche proposée au groupe G₃ :

« Décrire schématiquement (en cases quantique) les différents états d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 ; sur la base de la configuration de l'état fondamental (s, p) ;



puis précisez sur la base de la configuration électronique de l'état fondamental (s et p), l'état d'hybridation, des atomes concernés dans le cas des molécules CH₄, O₂ et N₂. »

2) Tâche proposée au groupe G₄

« Schématiser, pour les atomes soulignés, la distribution des électrons des différentes orbitales, en cases quantiques : BeCl₂; HCN; CH₂NH; BH₃; HCHO; NH₃; NH₄⁺ ».

Annexe.4.2- Transcription des activités des étudiants durant la première tache : principe de la théorie d'hybridation

Les transcriptions sont présentées dans des tableaux constitués de quatre colonnes :

1^{ère} colonne : N° du tour de parole (TdP) de 0 à n, chaque (TdP) correspond à un changement de locuteur.

2^{ème} colonne : Le locuteur est indiqué par les initiales de son prénom.

3^{ème} colonne : Les dialogues, les productions vocales.

4^{ème} colonne : Les commentaires.

Codes utilisés dans les transcriptions :

/ : Pause dans le TdP d'un locuteur d'environ une seconde.

(xs) : Pause dans le TdP d'un locuteur de x secondes

(?) : Intonation montante qui peut être associée à une interrogation.

= : Interruption brutale dans un mot par le locuteur.

[] : Chevauchement.

: : : Allongement d'un son

Inaud : Signale un passage inaudible

(rires) : Indication des rires, sourires, etc.

(...) : Indication des paroles hors contexte du thème

Groupe.1

TdP	Loc.	Dialogues /productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1 01 :00	Pr	Alors on peut commencer / la question est claire ?	
2	X	Oh...euh :: oui, l'hybridation ! / on nous demande le principe (rires)	
3	Pr	Oui / on vous demande/ le principe de cette théorie et le but de son utilisation /	

		<i>Je présume que vous avez déjà vu ça en chimie générale. Voyons / essayer de vous mémoriser un peu les orbitales. /</i>	
4 03 :20	Z	<i>Ah ! / d'accord / c'est vrais / l'hybridation des orbitales / c'est en fait =</i>	
5	E	<i>C'est sp^2, sp^3 etc. non ? / mélanger les orbitales s et p? ouais /</i>	<i>L'hybridation pour cet étudiant c'est les [EHy]</i>
6	Y	<i>[] Ouais :: mais /comment obtenir cela ? c'est la question / je pense/</i>	<i>Début de la réflexion [HOA]</i>
7 06 :50	Z	<i>Dans CH_4, le carbone a 4 liaisons / donc il est hybridé sp^3/ c'est connu/</i>	<i>Ils essaient de se souvenir du principe, par application d'un exemple familier.</i>
8	X	<i>En chimie générale / c'était surtout les éléments du C, O et N / qu'on hybridait/ CH_4; NH_3; H_2O /</i>	
9 09 :35	Y	<i>Exact / je me souviens / la démarche dans CH_4 / c'était / trouver la configuration électronique :: puis voir Comment former les liaisons C-H</i>	<i>Ils essaient de se mémoriser la construction des liaisons.</i>
10	E	<i>Oui / je me souviens qu'on établissait la configuration électronique des éléments à chaque fois/ avant de former les liaisons.</i>	
11 11 :30	X	<i>C'est vrais /, il me semble qu'on remplissait à chaque fois / les petits carrés ; $1s^2$, $2s^2$, $2p$ etc.</i>	<i>Ils se rappellent la schématisation par cases quantiques</i>
12	Z	<i>. [] pour le carbone :: il faut exciter 1é de s vers p pour avoir / 4é célibataires.</i>	<i>Etablissement de l'état de valence du C dans CH_4</i>
13	Y	<i>En fait / on cherche à déterminer / le nombre d'électrons de la couche de :: valence en fusionnant les électrons s et p</i>	<i>Fusion « d'électrons » s et p au lieu « d'orbitales » s et p</i>
14	E	<i>Tu parles de l'électron qui passe de l'orbitale s à l'orbitale p ?</i>	
15	X	<i>[] C'est évident / pour avoir 4é célibataires / on mélange les électrons s et p</i>	
16 14 :00	Y	<i>. C'est ce que je disais / on comptabilise les électrons de valence et on construit les liaisons / je veux dire / euh / enfin / à partir du mélange d'électrons des deux orbitales s et p qu'on aura hybridées ::</i>	<i>L'hybridation est un mélange d'électrons des orbitales s et p</i>
17	Z	<i>Donc le fait de faire passer des électrons</i>	<i>L'hybridation, c'est en fait</i>

		<i>d'une s/couche à une autre, on fait/ euh :: une hybridation genre sp</i>	<i>chercher la couche de valence</i>
18 17 :00	X	<i>[] C'est évident / chaque électrons donne une liaison hybridée</i>	<i>Confusion entre l'hybridation des OA et la formation des OM</i>
19	Y	<i>dans CH₄, le C fait / 4 liaisons sp³ du fait qu'il a 3é appartenant à p et 1é à s.</i>	<i>Signification de sp³ ?</i>
20	E	<i>Bon / On peut formuler une réponse ? en s'adressant à Y (xs)</i>	
21 20 :20	Y	<i>...Qui essaie de formuler quelque chose/ :: Comme principe / je dirais que c'est la fusion entre les orbitales s et p</i>	
22	X	<i>Fusion ou mélange d'électrons ? c'est la même chose/ non ?</i>	
23	E	<i>Ouais :: si tu veux/ fusion ou mélange pour obtenir des orbitales hybrides = ...il enchaîne..., et pour le but de l'utilisation ? on écrit quelque chose ::</i>	<i>Fusion, mélange (ne précise pas s'il s'agit d'électrons ou d'orbitales)</i>
24	Y	<i>Généralement / l'hybridation c'est / euh :: pour décrire comment la liaison peuvent se faire</i>	
25 23 :00		<i>Alors on écrit / euh :: le but c'est la description de la formation des liaisons</i>	<i>, l'hybridation c'est donc faire passer 1é d'une s/c vers une autre dans le but de former les liaisons en respectant la valence de l'élément en question</i>

Réponse du groupe « Comme principe, c'est la fusion entre les électrons des orbitales s et p, le but étant de décrire la formation des liaisons chimiques, que le modèle de Lewis ne peut faire. »

Groupe.2

<i>TdP</i>	<i>Loc.</i>	<i>Dialogues /productions verbales et autres productions sonores</i>	<i>Commentaires</i>
1 02 :00	Pr	<i>Alors on peut commencer / la question est claire ?</i>	
2	X	<i>oui, / le principe de l'hybridation ! /)</i>	
3	Pr	<i>Très bien / on vous demande/ non seulement le principe / mais aussi / le but de son utilisation /</i>	
4 03 :50	Z	<i>Ah ! / d'accord / le but / de l'hybridation des orbitales ? /</i>	
5	E	<i>S'adressant à Y/ c'est dans le modèle quantique / qu'on parle d'hybridation ?</i>	
6	Y	<i>[] Ouais :: c'est pour expliquer la formation des liaisons (σ et π)</i>	<i>Début de la réflexion</i>

7 06 :00	Pr	OK. Pour l'explication de la formation des liaisons σ et π / mais avant ça / on vous demande d'expliquer le principe /	
8	X	En chimie générale / c'était surtout l'hybridation des orbitales atomiques.	
9 08 :35	Y	Exact / je me souviens / hybridation sp , sp^2 et sp^3 / ça a un rapport avec les liaisons σ et π / une ($\sigma + \pi$) c'est une hybridation sp^2 , ($\sigma + 2\pi$) : : hybridation sp .	Ils essaient de lier l'hybridation au nombre de liaisons formées
10	E	Dans CH_4 par exemple c'est l'hybridation sp^3 / c'est connu / et le carbone forme 4 liaisons σ / donc 4 σ c'est sp^3	L'hybridation sp^3 est liée à 4 liaisons σ
11 10 :30	X	(Tout en leur montrant ce qu'il a écrit) Je pense qu'avant de former des liaisons/ on doit établir / la configuration électronique (il la schématise par des cases quantiques)	
12	Z	. [] pour le carbone :: il faut exciter 1é de s vers p pour avoir / 4é célibataires.	Ils établissent l'état de valence du C dans CH_4
13	Y	On combine donc les orbitales s et p/ en fait on mélange 1s et 3p (p_x, p_y, p_z)	
14	E	Tu parles de l'électron qui passe de l'orbitale s à l'orbitale p ?	
15	X	[] C'est évident // on mélange les électrons s et p / pour avoir 4é célibataires et former ainsi 4 liaisons sp^3 avec les 4 hydrogènes.	« Liaison sp^3 » confusion entre les concepts des OA et des OM
16 15 :00	Y	Ah :: le méthane est donc /dans un état d'hybridation sp^3	Ne font pas de distinction entre le C et le méthane
17	Pr	Donc le fait de faire passer des électrons d'une s/couche à une autre, on fait/ euh :: une hybridation genre sp^3	Assimilent l'hybridation, à la couche de valence
18 19 :00	X	[] C'est évident / chaque électrons donne une liaison hybridée	Confusion entre l'hybridation des OA et la formation des OM
19	Y	dans CH_4 , le C fait / 4 liaisons sp^3 du fait qu'il a 3é appartenant à p et 1é à s.	Signification de sp^3 ?
20	Pr	Bon / il est temps de formuler une réponse ::	
21 22 :20	Y	...commence à écrire / l'hybridation c'est la combinaison des orbitales atomiques pour former des liaisons / c'est d'accord ?	La nature (s,p) des OA à combiner n'est pas cité.
23	E	Ouais :: si tu veux/ mais je préfère fusion des OA pour obtenir des orbitales hybrides.	La différence entre les OA combinées et hybridées n'est pas mentionner

24	Pr	Allez / écrivez quelques choses, pour le but de l'hybridation.	
25	Y	Ok / l'hybridation c'est / euh :: pour Ouais :: c'est pour expliquer la formation des liaisons (σ et π), recouvrement axial et latéral	But : description des liaisons et de la géométrie des molécules
26 24 :00	Z	Attention il ya aussi la géométrie qu'il ne faut pas oublier ::	
27 26	X	Effectivement / une hybridation genre sp^3 c'est tétraédrique/ une sp^2 c'est plan alors que / sp est linéaire /	Les angles entre liaisons ne sont pas cités.

Réponse du groupe

« Principe de l'hybridation : fusion des OA pour obtenir des OA hybrides

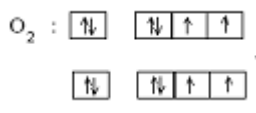
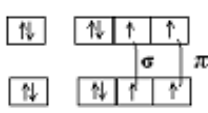

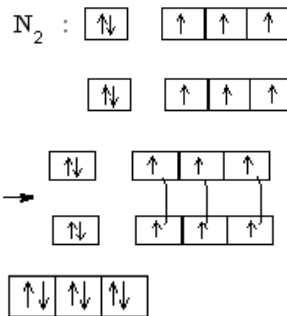
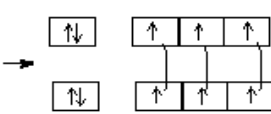
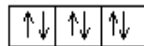
But d'utilisation : description des liaisons et de la géométrie des molécules »

Annexe.4.3 : transcription des activités des étudiants durant la deuxième tâche : schématisation des états d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 en cases quantiques

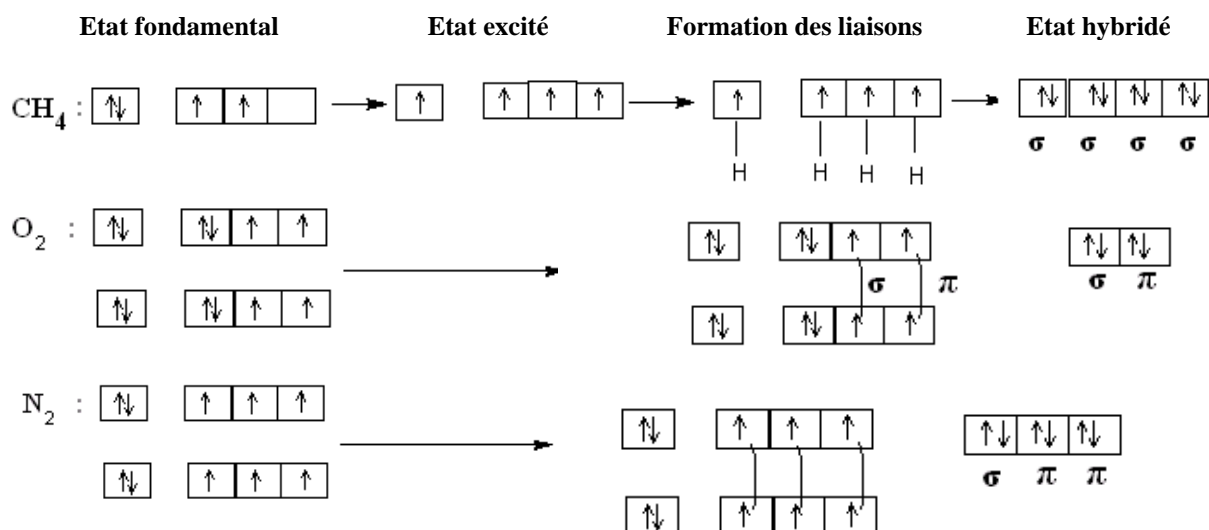
Groupe.3

TdP	Loc.	Dialogues / productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1 01 :00	Pr	Allez, vous pouvez commencer / vous n'avez pas de questions à poser ? / la question est claire ?	
2	X	Oh..euh :: schématiser les états d'hybridation / en fait / euh :: on n'a pas bien compris (rires) !	
3	Pr	Et bien / on vous demande/ de schématiser les états sp , sp^2 , sp^3 en cases quantiques/ Je présume que vous avez déjà vu ça en chimie générale. Voyons / essayer de vous mémoriser un peu l'hybridation des orbitales atomiques / en partant de l'état fondamental où les OA sont schématisées par une case s et trois cases p .	
4 03 :50	Z	Ah ! / d'accord / c'est en fait = comment obtenir sp , sp^2 et sp^3 ?	
5	E	Je pense qu'il faut chercher comment combiner les orbitales s et p de manière à obtenir l'hybridation sp^2 , sp^3 etc. non ? ::	

6	Y	<i>[] Ouais :: mais /comment schématiser cela ? c'est la question / on sait déjà que / sp^3 c'est 4 liaisons σ / et que sp^2 / c'est une liaison σ + une liaison π / alors que l'état sp / c'est un triplet ($\sigma + 2\pi$) ::</i>	<i>Début de la réflexion. Lient les états d'hybridation aux nombres de liaisons σ et π</i>
7 06 :35	Z	<i>je pense/ qu'il faut prendre des exemples simples et essayer de les traiter /</i>	<i>Ils essaient de se souvenir du principe, par application d'un exemple familier.</i>
8	X	<i>On sait déjà que / que CH_4 par exemple est / dans un état d'hybridation sp^3 / et qu'il fait quatre liaisons σ</i>	<i>le Carbone ou le méthane ?</i>
9 08 :55	Y	<i>Ouai / mais dans l'état sp et sp^2 /c'est plus compliqué / il ya des liaisons π en plus des σ, comme dans les molécules O_2 et N_2 / par exemple /</i>	<i>Ils essaient de se mémoriser la construction des liaisons.</i>
10	E	<i>Exact / je me souviens / la démarche dans CH_4 / c'était / trouver la configuration électronique :: puis voir Comment former les liaisons C-H</i>	
11 11 :30	X	<i>il me semble qu'on doit schématiser d'abord l'état fondamental / (tout en dessinant les cases quantiques $1s^2, 2s^2, 2p^2$ du carbone)</i>	<i>Ils se rappellent la schématisation par cases quantiques</i>
12	Z	<i>. [] pour le carbone :: il faut exciter 1é de s vers p pour avoir / 4é célibataires.</i>	<i>Etablissement de l'état de valence du C dans CH_4</i>
13	Y	<i>(Tout en schématisant la formation des 4 liaisons) les 4é célibataires du C se lient à 4H pour / former 4 liaisons ::</i>	
14	E	<i>On obtient ainsi quatre cases contenant chacune deux électrons / ce qui schématise l'hybridation sp^3</i>	<i>Schématisation de l'état sp^3</i>
15	X	<i>[] On peut procéder de la même façon pour schématiser l'état sp^2 dans O_2 et l'état sp dans N_2 ::</i>	
16 15 :00	Y	<i>. C'est ce que je disais / on comptabilise les électrons de valence et on construit les liaisons / puis on schématise l'hybridation.</i>	

17	Z	<p>La configuration électronique de l'oxygène ($1s^2, 2s^2, 2p^4$) donne la schématisation suivante en case quantique</p> <p>Ainsi on pourra former les deux liaisons σ et π à partir des célibataires</p> <p>O_2 : </p>	
18 18:00	X	<p>[] dans ce cas / on n'a pas besoin de passer par l'étape excitée/ C'est évident / chaque orbitale contenant 1é célibataire se recouvre axialement ou latéralement avec celle du deuxième atome / pour donner un doublet ($\sigma + \pi$) dans la molécule d'oxygène O</p> <p></p>	Non maîtrise des conditions nécessaires à la formation des liaisons sigma et Pi
19	Y	<p>On pourra ainsi représenter l'état d'hybridation sp^2 par la schématisation suivante qui représente un doublet ($\sigma + \pi$)</p> <p></p>	Signification de sp^2 ?
20 24.00	E	<p>On peut procéder de la même manière Pour l'état sp dans N_2 /</p> <p>N_2 : </p> <p>\rightarrow</p> <p></p> <p></p> <p>l'état d'hybridation sp est schématisé ainsi par / 3 cases contenant chacune un doublet électronique et représentant un triplet ($\sigma + 2\pi$) dans $N \equiv N$.</p>	Là également on remarque la non maîtrise des conditions nécessaires à la formation des liaisons sigma et Pi
21 26:20	Y	<p>... On peut formuler une réponse ? en s'adressant à X (xs)</p>	
22	X	<p>Ouais :: si tu veux/ en peut faire la récapitulation des trois états d'hybridation</p>	

Réponse du groupe

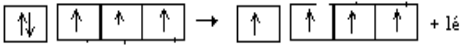


Groupe.4

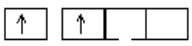
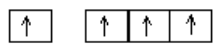

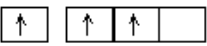
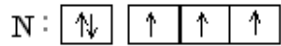
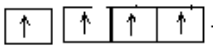
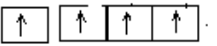
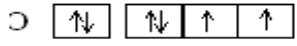
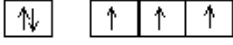
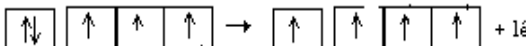
TdP	Loc.	Dialogues / productions verbales et autres productions sonores	Commentaires
1 02 :00	Pr	<i>Il vous est demandé de préciser, partant de l'état fondamental (s et p), l'état d'hybridation, des atomes concernés, à savoir les éléments Be, B, C et N, O dans les différentes structures / c'est clair ?</i>	
2	X	<i>En fait / on doit expliquer / la procédure théorique à suivre pour / représenter les états d'hybridation / :: c'est-à-dire comment former les liaisons sigma et Pi / je pense :: c'est ça ?</i>	
3	Pr	<i>Oui mais / avant / il faut expliquer / comment / les OA de ces éléments doivent se réorganiser de manière à former ces liaisons.</i>	
4 03 :50	Z	<i>Ah ! / d'accord / on doit donc/ expliquer les combinaisons des orbitales atomiques des éléments /dans ces formules ? / n'est ce pas ?</i>	
5	Pr	<i>Exact / allez y et n'oubliez pas de / schématiser la distribution des électrons des différentes orbitales / en cases quantiques.</i>	
6	Y	<i>[] Ouais / mais :: pour expliquer les états d'hybridation sp, sp² et sp³ / je pense qu'on doit prendre en compte la formation des liaisons (σ et π) / ça a un rapport / non ?</i>	<i>Début de la réflexion</i>

7 06 :00	Pr	OK. Pour l'explication de la formation des liaisons σ et π / mais avant ça / on vous demande d'expliquer comment passer de l'état fondamental à l'état hybridé. Ok ::	
8	X	D'accord / on commence par écrire la configuration électronique à l'état fondamental/	
9 08 :35	Y	<p>dans $H-C\equiv N$: on comptabilise (1 σ) + (2 π) / entre le C et N/ la formation de ces 3 liaisons peut être expliquée à partir des configurations de ces deux éléments / $C(1s^2 2s^2 2p^2)$ et $N(1s^2 2s^2 2p^3)$ / les OA du C se réorganisent en $2s^1 2p^3$ pour avoir 4 célibataires /alors que l'azote (qui possède 3 célibataires plus un doublet libre) n'a pas besoin d'être hybridé pour participer à la formation de ces liaisons</p> <p>C $\begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \square \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$.</p> <p>la nouvelle distribution des électrons donne ainsi 4 liaisons (2σ+2 π) avec l'hydrogène d'un côté et l'azote de l'autre/.</p>	<p>-La réorganisation de l'état fondamental à l'état de valence, dans le cas du carbone semble être considérée comme une hybridation.</p> <p>- L'azote ne serait donc pas hybridé.</p> <p>- formation des liaisons σ et π par le formalisme de Lewis (mise en commun d'un doublet)</p>
10	E	<p>Pour le Be dans $BeCl_2$; avec $Z=4$/ la configuration est : $1s^2 2s^2 2p^0$/ comme il est lié à 2Cl/ il doit former deux liaisons / il suffit donc d'exciter 1é de (s) vers (p) pour avoir une nouvelle redistribution électronique et former deux liaisons avec les 2 chlores $\begin{array}{ c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$</p>	Aucune indication n'est donnée sur l'état d'hybridation
11 10 :30	X	(Tout en leur montrant ce qu'il a écrit) voici la schématisation / 2é non appariés se lient avec les 2é célibataires des deux chlores/ reste alors l'état d'hybridation ? ::	
12	Z	[] mais il n'ya pas de liaison π dans la molécule/ donc /euh :: je pense qu'en fait / le Be n'est pas / euh hybridé ::	L'hybridation est liée à l'existence de liaisons σ et π
13	Y	pour le reste des éléments il va falloir donc / suivre le même procédé / et remplir le tableau /	
14	E	Dans la molécule de BH_3 / il ya formation de (3 σ) / entre les 3é célibataires du B / après réorganisation et les 3H / (il schématise la	

		configuration du bore à l'état fondamental et passe à l'état de valence) $1s^2 2s^2 2p^1$ / donc $2s^1 2p^2$,	
15	X	Alors / quel serait l'état, d'hybridation du bore dans ce cas là ?	
16 15 :00	Y	[] il n'ya pas de liaisons π / c'est le même cas que Be / on ne peut pas parler d'hybridation	l'hybridation serait donc nécessaire à l'explication de la formation des liaisons Pi uniquement ?
17		Dans la molécule H-CH=O / il ya (1 σ) + (1 π) / entre le C et O / donc 4 doublets liants autour du C et deux autour de l'oxygène/ ce qui nécessite une hybridation sp^2 / à partir des réorganisations électroniques aux niveaux des OA de l' O : $1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$ ($2s^2 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$) et du C : $1s^2 \underline{2s^2 2p^2}$ ($2s^1 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$) / on peut former une liaison sigma par recouvrement axial et / une liaison Pi par recouvrement latéral / l'oxygène ayant deux doublets libres ($2s^2 2p_x^2$)	les conditions nécessaires à la formation des liaisons sigma et Pi ainsi que L'équivalence énergétique des OA ne sont pas pris en compte.
18 19 :00	X	Bon il ya aussi la géométrie qu'il ne faut pas oublier ::	
19	Y	Oui/ la géométrie et les angles entre liaisons / D'habitude elles sont déduites généralement des états d'hybridation /	.
20	Z	On nous a toujours dit qu'une sp^3 c'est tétraédrique (109°)	Apprentissage mécanique
21 22 :20	Y	Alors qu'une sp^2 c'est euh / je pense 90° (plan) et que / sp c'est 180° (linéaire) /	
23	E	Il me semble que sp^2 c'est 120° / euh enfin je ne suis pas sûr à cent pour cent/ :: mais..	
24	X	Moi / je suis beaucoup plus pour 90° / car les l'état sp^2 se font avec les 3OA p qui font 90° entre elles /	Confusion entre géométrie et angles relatifs
25	Y	Allez /il faut terminer / il nous reste deux molécules à terminer	
26 24 :00	Z	Dans cette molécule (NH_3) / l'azote n'est pas hybridé / ses 3é célibataires ($1s^2 2s^2 2p^3$) suffisent à former les 3 liaisons avec les 3H	
27 26	X	[] contrairement à / $[NH_4]^+$ / dans l'ammoniac / l'azote est hybridé/ du fait qu'il fait 4 liaisons sigma et porte une	

		charge positive / en fait elle est due à la perte d'un e ⁻ .	
28 30.00	E	Euh. ..la charge (+) est due à la perte d'un électron de l'orbitale s / je présume /ceci /pour lui permettre d'avoir quatre électrons non appariés et former les 4 liaisons sigma/ comme dans le méthane/ hybridation(sp ³) 	
29	Z	Oui /mais / que devient l'électron perdu ?	Ils n'arrivent pas à imaginer la formation d'une liaison dative
30 33.00	X	[] (qui ne répond pas à la question) Il est temps de remplir le tableau proposé	

Réponse du groupe

Molécule	configuration électronique (état fondamental)	état d'hybridation (schématisée en cases quantique)	angles de liaisons et géométrie de la molécule
BeCl ₂	Be 1s ² 2s ² 2p ⁰	 Non hybridé	180° linéaire
HCN	C 1s ² 2s ² 2p ² N 1s ² 2s ² 2p ³	C:  hybridé N:  non hybridé	180° linéaire
BH ₃	B 1s ² 2s ² 2p ¹	 non hybridé	120° triangulaire
CH ₂ NH	N 1s ² 2s ² 2p ³ C 1s ² 2s ² 2p ²	N:  non hybridé C:  hybridé	90° plan
HCHO	C 1s ² 2s ² 2p ² O 1s ² 2s ² 2p ⁴	C:  hybridé O:  non hybridé	90° plan
NH ₃	N 1s ² 2s ² 2p ³	 non hybridé	109° tétraédrique
[NH ₄] ⁺	N 1s ² 2s ² 2p ³	 hybridé	109° tétraédrique

Annexe.4.4 : Les résolutions attendues de la deuxième tâche (G₄)

Une analyse a priori de la résolution de la deuxième tâche relative aux états d'hybridation sp ; sp^2 et sp^3 pour les différentes formules a été réalisée en appliquant une procédure reposant sur quatre étapes successives, chaque étape pouvant faire appel à certains éléments du modèle de Lewis ou du modèle quantique :

- 1) Etablissement de la configuration électronique des atomes concernés dans leur état fondamental ;
- 2) Représentation de la structure de Lewis (représentation des doublets liants et non liants, dans la molécule) ;
- 3) Hybridation des orbitales atomiques (Schématisation en case quantique) ;
- 4) Angles entre les liaisons et géométrie de la molécule.

Tableau.1. Procédure théorique à suivre pour représenter l'état d'hybridation sp des atomes Be, C et N, dans les structures de $BeCl_2$ et HCN

	BeCl₂	HCN
Nombre total d'électrons de valence	Be : $1s^2 2s^2 2p^0$ soit 2 électrons de valence	C : $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 4 électrons de valence N : $1s^2 2s^2 2p^3$ soit 5 électrons de valence
Représentation de la structure de Lewis	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{:Cl—Be—Cl:} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$ soit 2 liaisons σ	H-C \equiv N soit 2 liaisons σ + 2 liaisons π + 1 doublet non liant
Hybridation des orbitales atomiques s et p	Existence de deux lacunes électronique pour le Béryllium. La formation de deux σ à partir de l'état de valence nécessite d'hybrider $2s^1 + 2p_x^1$ soit 2 OA sp , contenant 1 e^- chacune + 2 OA p (vides). La schématisation en cases quantiques donne : $\text{Be : } \begin{array}{cc} \text{SP} & \text{SP} & & \text{P}_y & \text{P}_z \\ \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & & \boxed{} & \boxed{} \end{array}$	La formation de deux liaisons π entre N et C nécessite une hybridation sp des deux éléments soit la combinaison suivante pour chacun d'eux : $2s^1 + 2p_x^1$ pour former 2 OA sp contenant chacune 1 e^- + 2 OA p contenant chacune 1 e^- . La schématisation en cases quantiques donne : $\text{C : } \begin{array}{cc} \text{SP} & \text{SP} & \text{P}_z & \text{P}_y \\ \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{} & \boxed{} \end{array}$ $\text{N : } \begin{array}{cc} \text{SP} & \text{SP} & \text{P}_z & \text{P}_y \\ \boxed{\uparrow\downarrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{} & \boxed{} \end{array}$
Angles entre liaisons et géométrie de la molécule	180° ; Linéaire La formation de deux liaisons σ nécessite un recouvrement axial de 2 OA sp du Be avec 2 OA p des deux Cl_2	180° ; Linéaire La formation de deux liaisons σ entre C et N et C et H nécessite un recouvrement axial de 2 OA sp du C avec 1 OA sp de N et 1 OA s de H. La formation des 2 liaisons π entre C&N nécessite un recouvrement latéral de 4 OAp de C&N.

Tableau.2. Procédure théorique à suivre pour représenter l'état d'hybridation sp^2 atomes B, C, O et N dans les structures de BH_3 ; CH_2NH ; $HCHO$



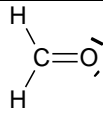
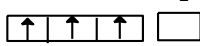
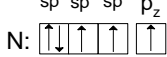
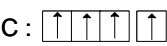
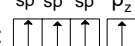
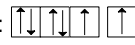
	BH_3	CH_2NH	$HCHO$
Nombre total d'électrons de valence	B : $1s^2 2s^2 2p^1$ soit 3 électrons de valence	C : $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 4 électrons de valence N : $1s^2 2s^2 2p^3$ soit 5 électrons de valence	C : $1s^2 2s^2 2p^2$ soit 4 électrons de valence O : $1s^2 2s^2 2p^4$ soit 6 électrons de valence
Représentation de la structure de Lewis	 <p>soit 3 liaisons σ + une lacune électronique</p>	<p>soit 4 liaisons σ + 1 liaisons π + 1 doublet non liant</p> 	 <p>soit 3 liaisons σ + 1 liaisons π + 2 doublets non liants</p>
Hybridation des orbitales atomiques s et p	<p>Existence d'une lacune électronique pour le bore.</p> <p>La formation de trois σ à partir de l'état de valence nécessite d'hybrider $2s^1 + 2p_x^1 + 2p_y^1$ soit 3OA sp^2, contenant $1e^-$ chacune + 1 OA p_z (vide).</p> <p>La schématisation en cases quantiques donne :</p> <p>BH_3</p> <p>$sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad p_z$</p> 	<p>La formation d'une liaison π entre N et C nécessite une hybridation sp^2 des deux éléments, soit la combinaison suivante pour:</p> <p>1- <u>l'azote</u> ; $2s^2 + 2p_x^1 + 2p_y^1$ pour donner 3 OA sp^2 contenant consécutivement 2, 1 et $1e^-$ + 1 OA p_z contenant $1e^-$.</p> <p>2- <u>Le carbone</u> $2s^1 + 2p_x^1 + 2p_y^1$ pour former 3 OA sp^2 contenant chacune $1e^-$ + 1 OA p_z contenant $1e^-$.</p> <p>La schématisation en cases quantiques donne :</p> <p>CH_2NH :</p> <p>$sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad p_z$</p> <p>N: </p> <p>C: </p>	<p>La formation d'une liaison π entre O et C nécessite une hybridation sp^2 des deux éléments, soit la combinaison suivante pour : 1- <u>l'oxygène</u> ; $2s^2 + 2p_x^2 + 2p_y^1$ pour donner 3 OA sp^2 contenant consécutivement 2, 2 et $1e^-$ + 1 OA p_z contenant $1e^-$.</p> <p>2- <u>Le carbone</u> $2s^1 + 2p_x^1 + 2p_y^1$ pour donner 3 OA sp^2 contenant chacune $1e^-$ + 1 OA p_z contenant $1e^-$.</p> <p>La schématisation en cases quantiques donne :</p> <p>$HCHO$:</p> <p>$sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad p_z$</p> <p>C: </p> <p>O: </p>
Angles entre liaisons et géométrie de la molécule	<p>120° ; Plane</p> <p>La formation de 3 σ entre B et 3H nécessite un recouvrement axial entre 3 OAsp² de B et 3s des 3H</p>	<p>120° ; Plane</p> <p>La formation de la liaison σ entre C et N nécessite un recouvrement axial de 2 OAsp² de C & N.</p> <p>La formation de la liaison π nécessite un recouvrement latéral de 2 OA p des C & N.</p>	<p>120° ; Plane</p> <p>La formation de la liaison σ entre C et O nécessite un recouvrement axial de 2 OAsp² de C & O.</p> <p>La formation de la liaison π nécessite un recouvrement latéral de 2 OA p des C & O</p>

Tableau.3. Procédure théorique à suivre pour représenter l'état d'hybridation sp^3 de l'atome N, dans les structures de NH_3 et $[NH_4]^+$

	NH_3	$[NH_4]^+$
Nombre total d'électrons de valence	$N ; 1s^2 2s^2 2p^3$ soit 5 électrons de valence	$N ; 1s^2 2s^2 2p^3$ soit 5 électrons de valence
Représentation de la structure de Lewis	lNH_3 soit 3 liaisons σ + un doublet non liant	$[NH_4]^+$ soit 4 liaisons σ
Hybridation des orbitales atomiques s et p	<p>L'existence de trois liaisons σ + un doublet non liant nécessite une hybridation sp^3 de N.</p> <p>La combinaison des quatre orbitales atomiques $2s^2 + 2p_x^1 + 2p_y^1 + 2p_z^1$ engendre quatre orbitales atomiques équivalentes hybridées sp^3 ; soit 4 OA sp^3, contenant consécutivement 2, 1, 1 et 1 e^-.</p> <p>La schématisation en cases quantiques donne :</p> <p>NH_3 : $\begin{array}{cccc} sp^3 & sp^3 & sp^3 & sp^3 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$</p>	<p>L'existence de quatre liaisons σ autour de N, nécessite une hybridation sp^3 de N.</p> <p>La combinaison de ses quatre orbitales atomiques $2s^2 + 2p_x^1 + 2p_y^1 + 2p_z^1$ engendre quatre orbitales atomiques équivalentes hybridées sp^3 ; soit 4 OA sp^3, contenant consécutivement, 2, 1, 1 et 1 e^-.</p> <p>La schématisation en cases quantiques donne :</p> <p>NH_4^+ : $\begin{array}{cccc} sp^3 & sp^3 & sp^3 & sp^3 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \end{array}$</p>
Angles entre liaisons et géométrie de la molécule	<p>$107,5^\circ$</p> <p>Tétraédrique</p> <p>La formation des 3 liaisons σ entre N et 3H nécessite un recouvrement axial de 3OA sp^3 de N et 3s de H</p>	<p>$109^\circ 28'$</p> <p>Tétraédrique</p> <p>La formation des 4 liaisons σ entre N et 4H nécessite un recouvrement axial de 4OA sp^3 de N et 4s de H</p>

Annexes du chapitre.5 : (les orbitales moléculaires OM)

Annexe 5- Questionnaire papier-crayon : formation et caractéristiques des liaisons σ et π

Consigne : Pour la description des liaisons, préciser les différents recouvrements d'orbitales atomiques (OA) et leurs éléments de symétrie. Précisez dans chaque cas en la justifiant, la nature de la liaison (σ , π , covalente, non covalente ...)

<p>Q1) Soit les molécules H_2, F_2, HF : Décrire en termes d'orbitales moléculaires (OM), la formation des liaisons correspondantes aux différentes molécules. Précisez dans chaque cas en la justifiant, la nature de la liaison (σ, π, covalente, non covalente, ...).</p>	<p>Q4) Nature des liaisons covalentes a) Caractéristiques des liaisons σ et π, - Les liaisons σ sont plus stables (fortes) que les liaisons π (oui, non) Justifier votre réponse - La libre rotation est permise autour d'une simple liaison (oui, non) - elle ne l'est pas dans le cas de la double liaison (oui, non) Justifier vos réponses b) Caractéristiques des différents ordres de liaisons \Rightarrow Les liaisons σ et π dans la représentation de Lewis d'une structure non cyclique. Comparer les caractéristiques des liaisons : simple ($C-C$) ; double ($C=C$) et triple ($C\equiv C$) dans les structures de Lewis de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène; du point de vue de : - la stabilité (force ou énergie) : $(C-C) > (C=C) > (C\equiv C)$ (oui, non) - la longueur : $(C-C) > (C=C) > (C\equiv C)$ (oui, non) Justifiez vos réponses \Rightarrow Les liaisons σ et π dans la représentation de Lewis d'une structure cyclique. - Comparer les caractéristiques des liaisons : simples ($C-C$) ; double ($C=C$) dans les structures de Lewis suivantes du benzène (représentation de Kekulé):</p>
<p>Q2) Soit les molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène dont les formules développées sont représentées par les figures suivantes :</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> </div> <p>Décrire en termes d'orbitales moléculaires (OM), la formation des liaisons correspondant aux lignes 1, 2 et 3.</p> <p>Préciser si les lignes 1 ont des significations identiques ou différentes pour les trois molécules</p>	<div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> </div> <p>(1) (2)</p> <p>du point de vue de : - la stabilité (force, énergie) : $(C-C) > (C=C)$ (oui, non) - la longueur : $(C-C) > (C=C)$ (oui, non) Justifiez vos réponses - Comparer les longueurs moyennes des liaisons simples ($C-C$) et double ($C=C$) dans l'éthane et l'éthylène avec celles du benzène en les justifiant. $(C-C)$ éthane $>$ $(C-C)$ benzène (oui, non) $(C=C)$ éthylène $>$ $(C=C)$ benzène (oui, non) Justifiez vos réponses</p>
<p>Q3)</p> <p>a) Représenter les trois structures de Lewis (éthane, éthylène, acétylène) en terme d'orbitales moléculaires. Pour la clarté, schématiser les liaisons π par des lobes, les liaisons σ par des vecteurs.</p> <p>b) Spécifier dans les tableaux ci après pour chaque cas :</p> <ul style="list-style-type: none"> - la nature et le nombre des différentes liaisons - l'état d'hybridation des atomes de carbone - les orbitales atomiques mises en jeux et la nature de leur recouvrement - la géométrie de la molécule et les angles entre les liaisons 	

01	<i>réalité théorie et modèle</i>	08
02	<i>Représentations de différentes modélisations de la molécule d'eau.</i>	10
03	<i>Représentation de la polarité d'une molécule d'eau dans le cadre du modèle de Lewis</i>	11
04	<i>Trois représentations de la même molécule : H₂O.</i>	14
05	<i>Représentation de Cram de la molécule CH₄</i>	15
06	<i>Exemples de représentations moléculaires avec différentes conventions : (a) Représentation de Fischer du glucose ; (b) Ecriture topologique du cholestérol</i>	16
07	<i>Formes mésomères de l'aldéhyde salicylique</i>	17
08	<i>Représentation de Lewis du dioxygène</i>	17
09	<i>Diagramme des OM du dioxygène</i>	18
10	<i>Représentation de l'évolution des forces d'interaction en fonction de la distance par Boscovich</i>	20
11	<i>Représentation des lignes de force entre atomes par Higgins</i>	21
12	<i>Représentations de l'enchaînement des atomes par A. Crum Brown</i>	21
13	<i>Premières représentation de l'atome cubique par Lewis (1902)</i>	23
14	<i>Représentation par Lewis de la mise en commun de deux électrons pour former les liaisons de corps simples</i>	24
15	<i>Représentation des contours de densité de charges pour la molécule de dioxygène : Mulliken, conférence Nobel (1966)</i>	25
16	<i>Représentation de Lewis du triméthylborane</i>	28
17	<i>Représentation de Lewis de H₂SO₄.</i>	28
18	<i>Représentation de la symétrie sphérique d'une OA 1s</i>	30
19	<i>Les trois fonctions d'onde angulaires avec l = 1.</i>	30

20	<i>Les représentations des OA p obtenues à partir de ψ^2</i>	31
21	<i>Représentations des orbitales sous forme de cartes d'isodensité ou de nuages électroniques</i>	31
22	<i>Représentations des OA hybrides</i>	32
23	<i>Représentations des recouvrements orbitaux</i>	34
24	<i>Formation d'une liaison π par recouvrement de deux OA p</i>	35
25	<i>Représentation de la délocalisation des électrons de liaison du benzène</i>	36
26	<i>Modèle du traitement de l'information du processus d'acquisition des savoirs</i>	42
27	<i>Schématisation des états d'hybridation à l'aide de cases quantiques</i>	54
28	<i>Fréquences d'apparition des mots clés pour la ligne 1</i>	76
29	<i>Fréquences d'apparition des mots clés pour la ligne 2</i>	78
30	<i>Fréquences d'apparition des mots clés pour la ligne 3</i>	79
31	<i>Représentation par les étudiants de la formation de la liaison C – H à l'aide des cases quantiques</i>	90

01	<i>Illustration d'un champ conceptuel selon Vergniaud</i>	41
02	<i>Exemples de représentations de la formation des liaisons (Lewis et cases quantiques)</i>	55
03	<i>L'organisation du recueil des données</i> <i>Modèle de Lewis :N=380 ; Concept d'hybridation : N=140 ;Concept d'OM : Q1 et Q2(N=140) ; Q3 :N= 60 ; Q4 :N=90</i>	59
04	<i>Les éléments du modèle mobilisés par les différents groupes d'étudiants</i>	63
05	<i>Analyse a priori de la résolution de la tâche pour les différentes formules</i>	66
06	<i>Description de la structure électronique des molécules</i>	67
07	<i>Représentation de Lewis d'entités neutres et chargées</i>	68
08	<i>Cohérence description - représentation</i>	68
09	<i>Analyse a priori de la résolution de la tâche pour les formules 3 et 4</i>	70
10	<i>Eléments du modèle de Lewis mobilisés.</i>	73
11	<i>Nature et pourcentage des catégories de mots clés</i>	88
12	<i>Représentations de la contribution des OA sp^3 à la formation des liaisons</i>	90
13	<i>Représentations de la contribution des OA sp^3 et des orbitales pures à la formation des liaisons C – H</i>	91
14	<i>Représentations de la combinaison des OA pures à la formation des liaisons C – H</i>	92
15	<i>Description de la nature des liaisons C-H dans CH_4 par les étudiants</i>	93
16	<i>Représentation des états d'hybridation en termes de cases quantiques (G3)</i>	96
17	<i>Représentations des états d'hybridation des atomes dans diverses molécules (G4)</i>	98
18	<i>Questionnaire OM</i>	107
19	<i>Autres représentations possibles des liaisons covalentes</i>	109
20	<i>Autres représentations possibles des liaisons simples et multiples</i>	110
21	<i>Représentations des trois structures de Lewis (éthane, éthylène, acétylène)</i>	111

22	<i>Caractéristiques des molécules</i>	111
23	<i>Les différentes catégories de description utilisées</i>	113
24	<i>Descriptions sous forme de cases quantiques</i>	114
25	<i>Nombre de mots clés figurant dans toutes les traces écrites</i>	115
26	<i>Descriptions sous forme de diagrammes de corrélation énergétiques</i>	117
27	<i>Représentation des recouvrements orbitaux</i>	118
28	<i>Nombre de mots clés figurant dans toutes les traces écrites</i>	122
29	<i>Les différentes représentations des liaisons en cases quantiques</i>	124
30	<i>Représentations de la liaison C-H sous forme de ROA</i>	127
31	<i>Représentations des liaisons multiples utilisant un ROA</i>	128
32	<i>Représentations des molécules des molécules d'éthane, d'éthylène et d'acétylène sous forme de ROA</i>	132
33	<i>Description des molécules par le formalisme quantique</i>	134
34	<i>Comparaison de la stabilité des liaisons σ et π</i>	138
35	<i>Comparaison des liaisons simples et doubles concernant la possibilité de libre rotation</i>	140
36	<i>Classification de la stabilité (force) des différents ordres de liaisons : $(C-C) > (C=C) > (C\equiv C)$</i>	141
37	<i>Classification de la longueur des différents ordres de liaisons : $(C-C) > (C=C) > (C\equiv C)$</i>	142
38	<i>Comparaison de la stabilité/force des liaisons « simples »/ « doubles », dans les représentations du benzène</i>	145
39	<i>Comparaison des longueurs de liaisons « simples »/« doubles » dans les représentations du benzène</i>	147
40	<i>Comparaison des longueurs des liaisons carbone – carbone dans le benzène et l'éthane</i>	149
41	<i>Comparaison des longueurs des liaisons carbone – carbone dans le benzène et l'éthylène</i>	150

