L'Act. Chim. (E) 1996,6, 33-35

La réaction chimique aidée par l'algorithmique ou comment rappeler un concept élémentaire en chimie

Jean A. Musso* *maître de conférences*

How the algorithm science is used as complement of lessons in the learning of chemistry
This paper describes how the algorithm science is used in order to remember simple rules in chemistry. The purpose is illustrated with the rules to equilibrate the chemical reaction between two species of an element in aqueous solution.

Chimie, formation, algorithmique.
Chemistry, learning, algorithms.

Équilibrer six réactions chimiques entre espèces ioniques en milieu aqueux : telle a été la partie d'un test d'évaluation en électrochimie proposé à environ deux cents étudiants d'un niveau complet d'enseignement supérieur de premier cycle à l'entrée de la « maîtrise sciences et techniques de la mer » à l'université de Toulon et du Var. L'origine géographique diverse de ces étudiants garantit l'absence d'un phénomène local. Le résultat a été le suivant : seuls six étudiants ont équilibré correctement trois réactions !

L'algorithmique étant une partie du cursus de ces étudiants de second cycle, et ayant en charge cet enseignement, il m'a semblé fructueux de remplacer la programmation des méthodes numériques traditionnelles par une réflexion informatisée de la chimie et, plus précisément, dans sa base fondamentale qui est d'équilibrer une réaction chimique.

* Laboratoire matériaux multiphasés et interfaces, faculté des sciences et techniques, université de Toulon et du Var, BP 132, 83957 La Garde Cedex.
Tél : 04.94.14.25.33. Fax : 04.94.14.23.11.
E.mail : musso@univ-tln.fr

L'idée directrice est une présentation nouvelle de notions simples acquises dans les cycles d'études antérieures mais que l'habitude a estompées ou désorganisées ; présentation à laquelle s'ajoute l'attrait de l'informatique dans son aspect de conception d'un logiciel. Le présent article a pour but de montrer le cheminement qui conduit de la règle simple qu'est un bilan de matière à un programme élaboré sinon parfait ; le lecteur a ainsi un exemple de ce qui peut être entrepris pour appréhender des questions plus complexes dans le cadre des « nouvelles technologies éducatives ».

Comment le raisonnement se développe-t-il ?

La réponse à la question de l'équilibrage d'une réaction chimique entre espèces ioniques (acides/basiques ou oxydantes/réductrices) en milieu aqueux doit procéder d'une systématique qu'il convient d'établir. L'utilisation des nombres d'oxydation (qui n'est autre, après analyse, qu'une suite de bilans de matière), bien que pédagogique, ne s'applique évidemment pas aux équilibres acido-basiques. Pour cette raison, nous avons retenu la méthode historique du bilan de matière appliqué plusieurs fois et dans un ordre fixé. La méthode est présentée sous forme algorithmique simplifiée.

Formuler : l'algorithme

L'algorithme est une transcription du raisonnement. Il peut être conçu dans la perspective d'une formulation (quasi standardisée) de la pensée ou être établi comme première étape d'une application pour machine (tout en restant indépendant de celle-ci). Son écriture, qui va dans le sens de l'utilisation de plus en plus importante des ordinateurs, doit créer un attrait supplémentaire[1].

L'algorithme pour équilibrer une réaction chimique en milieu aqueux entre espèces ioniques (à partir de leur seule formule chimique usuelle) est transcrit ci-après en *encadré*. L'intérêt est de faire apparaître les espèces qui interviennent comme réactifs et produits et l'ordre relationnel des bilans de matière. Les deux membres de l'équation chimique sont traités identiquement (les termes de réactifs et de produits distinguent classiquement chacun des deux membres).

Formuler : les formules chimiques

Le but de l'étape suivante est d'avancer dans la formulation de la pensée à un niveau plus élémentaire. Ainsi, le lecteur est amené au raisonnement suivant :

La lecture de l'algorithme montre que six espèces sont mises en jeu ; espèces qu'il convient de mettre en évidence dans la formule d'une forme chimique : l'élément El, les groupements (OH), les

molécules (H_2O) de complexation ou d'hydratation, les atomes O et H non combinés sous forme de (OH) ou de (H_2O) auxquelles il faut ajouter la charge électrique c. Cela conduit tout naturellement à envisager la formule chimique d'une espèce sous la forme générique : $El_p(OH)_q(H_2O)_rO_sH_t^c$ (une ou plusieurs des valeurs q, r, s, t, c peuvent être nulles). Afin de conserver l'écriture traditionnelle[2], les éléments avec un poids nul ne figurent pas dans les formules introduites comme paramètres de la procédure. Il en est de même des coefficients égaux à 1, bien qu'ils soient implicitement pris en compte dans la suite. Il en résulte une écriture générique de l'équation de la réaction chimique :

$$[\, a\, El_p(OH)_q(H_2O)_rO_sH_t^c + h\, H_2O + m\, H_3O^+ + n\, e^- \,]_{réactifs} =$$

$$[a\, El_p(OH)_q(H_2O)_rO_sH_t^c + h\, H_2O + m\, H_3O^+ + n\, e^- \,]_{produits}$$

Dans le bilan final, les coefficients m, h et n ont une valeur nulle dans au moins l'un des deux membres de l'équation.

Formuler : les bilans de matière

C'est l'étape la plus captivante pour des étudiants scientifiques puisqu'elle consiste en la mise en équation des bilans de matière.

Équilibrer la réaction chimique c'est évidemment calculer, dans l'ordre, les coefficients a, h, m et n pour les réactifs puis les produits.

Le premier bilan de matière permet d'équilibrer les quantités de l'élément El, c'est-à-dire de trouver une expression analytique de $a_{réactif}$ et $a_{produit}$; les valeurs de $p_{réactif}$ et de $p_{produit}$ étant extraites automatiquement des paramètres d'entrée de la procédure. L'expression la plus simple est évidemment :

$$a_{réactif\ (resp.\ produit)} = p_{produit\ (resp.\ réactif)}$$

L'utilisation d'un indice autorise une écriture analytique généralisée de cette expression. L'indice i a deux valeurs : 1 affectée aux réactifs et 2 aux produits ; il vient l'expression :

$$a_i = p_{3-i}$$

L'application dans un bloc répétitif permet de calculer le poids du réactif puis celui du produit dans la réaction chimique avec une expression générale[3].

Les autres bilans de matière sont formulés avec un raisonnement analogue en suivant rigoureusement l'ordre défini dans l'algorithme. Il n'est pas utile de développer la démarche complète dans cette note.

Formuler : l'application

C'est la partie expérimentale du projet et qui, bien que forcément liée à un langage de programmation (que l'on choisira afin d'avoir une application structurée et portable), n'est pas la moins formatrice en maintenant le raisonnement en éveil : en effet, c'est dans cette étape qu'apparaissent les « pièges » qu'il faut éviter : par exemple, équilibrer la réaction entre les deux espèces suivantes HfO_2 et $HHfO_3^-$ conduit inévitablement à un résultat dénué de sens si l'on n'a pas pris soin de « masquer » le symbole chimique de l'élément (le caractère H du symbole serait interprété comme un atome d'hydrogène !). On conçoit, plus aisément, qu'il en est de même avec les entités (OH) et (H_2O) sous peine de comptabiliser plusieurs fois leurs atomes d'hydrogène et d'oxygène. Ce traitement particulier à l'aide de masques n'est qu'une expression de la différentiation des entités dans les formules chimiques.

Quel est l'impact de ce mode de raisonnement ?

Il est difficile de répondre objectivement à cette question puisque je suis « juge et partie » dans ce mode de travail. La philosophie de la méthode elle-même semble un paradoxe : qui sait équilibrer une réaction chimique pensera que l'algorithme proposé est inutilement complexe. Des années de partage de ce mode de réflexion m'ont conforté, et continuent de me conforter, dans l'idée que cela est bénéfique. Le but qui est de *forcer* (c'est-à-dire décomposer le raisonnement en opérations élémentaires) et d'*organiser* (c'est-à-dire adopter une relation d'ordre entre les différentes opérations élémentaires) un raisonnement pour aborder un problème aussi simple qu'un bilan de matière est atteint.

A cette logique s'ajoute un aspect ludique d'incitation non négligeable : les étudiants eux-mêmes m'ont proposé l'extension de cet algorithme aux espèces combinant un anion (blocs écrits en italique dans l'algorithme). L'aspect *fondamental*, qui reste le but à atteindre, n'est aucunement dissimulé par la technique informatique. Soit, par exemple, à équilibrer une réaction entre un sulfate et un carbonate métalliques simples. La loi de la conservation de la matière implique qu'une quantité d'anion combiné soit équilibrée par un nombre de moles équivalent d'entité libre[4]. La notion de domaine de prédominance d'une espèce en fonction du pH (notion qui sert d'introduction à l'analyse qualitative) est naturellement amenée puisqu'il faut préciser la formule de cette entité libre (molécule ou anion, hydrogéné ou non).

La structure en blocs de l'algorithme, et le programme structuré qui en découle, laissent la possibilité d'inclure des procédures conversationnelles d'interrogation et d'analyse de réponse : le programme devient alors un outil d' « auto-évaluation ».

Conclusion

Il a été présenté, dans cette note, une méthodologie constructive pour rappeler la règle du bilan de matière : *décomposer et lier des opérations élémentaires*. Cette méthode est une présentation ludique qui allie connaissances fondamentales et techniques. Cette idée d'analyser n'importe quel problème, aussi complexe soit-il, en termes algorithmiques devrait être étendue. Peut-être ne verra-t'on plus alors de « règle de trois » effectuée dans le mauvais sens ? Peut-être nos étudiants comprendront-ils alors le sens chimique de la formule $C_1V_1 = C_2V_2$ employée en volumétrie? Je ne pense pas que ces notions soient perdues ; j'estime simplement que l'attrait des calculs complexes les a faites perdre d'intérêt et qu'une remise à jour devient parfois nécessaire.

L'algorithme décrit est une infime partie de la chimie, bien qu'elle en soit une base fondamentale. Les langages de programmation actuels permettent d'écrire des applications modulaires. Des parties importantes de cours peuvent être décomposées en modules gigognes judicieusement enchaînés : on pourra, ainsi, partir d'un module de gestion d'une base de données thermodynamiques et arriver à un programme complet qui établit un diagramme potentiel-pH en enchaînant un module qui équilibre une réaction chimique, un module qui calcule une constante d'équilibre ou un potentiel électrochimique, un module qui détermine l'enthalpie libre d'une réaction et, enfin,

un module qui procède à une construction graphique. Cette organisation par modules est créatrice d'une synergie : soit la conception des modules est confiée à plusieurs groupes (généralement des binômes), soit elle est répartie dans le temps au cours d'un cursus.

Mais que l'on ne se méprenne pas sur mes propositions : l'algorithmique doit rester un moyen, parmi d'autres, de « faire passer » un enseignement ; elle n'a d'intérêt que si l'on élabore soi-même les algorithmes (même si cela semble à contre-courant dans l'espace multimédia actuel) ; elle ne pourra pas se substituer à un cours, ni supprimer le contact enseignant-étudiant ou l'expérience des travaux pratiques, ni constituer une fin en soi.

Notes

1 La lecture d'un algorithme est chose aisée : il indique d'une manière symbolique l'enchaînement logique des phases de calcul à exécuter et des décisions à prendre en n'utilisant que deux catégories de bloc : le bloc répétitif délimité par les mots clés POUR - FIN (le champ d'application du bloc suit le mot clé POUR) et le bloc conditionnel encadré par les mots clés SI - ALORS - FIN (la condition figure entre les mots clés SI et ALORS).

2 L'utilisation d'un ordinateur impose quelques contraintes incontournables (fort heureusement peu nombreuses) : par exemple, il n'est pas possible de traiter une formule sur une ligne avec des indices et des exposants. L'écriture conventionnelle peut conduire à des ambiguïtés. Soit la formule Ga(OH)2+ : l'ordinateur doit-il « comprendre » $Ga(OH)_2^+$ ou $Ga(OH)^{2+}$. L'écriture « informatique » lève l'ambiguïté en écrivant Ga(OH)2+ pour la première espèce et Ga(OH)++ pour la seconde forme. Cette écriture présente également l'avantage de résoudre la querelle entre les formes $Ga(OH)^{2+}$ et $Ga(OH)^{+2}$!

3 La réduction de la valeur des coefficients a_i et des coefficients qui en dérivent, si elle est possible, peut être envisagée dans le souci du confort de la lecture de la réaction globale. Il est fait alors appel à la fonction « plus grand commun diviseur » et la relation précédente s'écrit :

$$a_i = p_{3-i} / \mathrm{pgcd}(p_1, p_2)$$

Du seul point de vue du raisonnement, cette correction n'apporte rien de significatif.

4 La formule générique de l'anion (ou de la molécule) libre s'écrit : $H_\alpha El^{\prime} O_\beta^{c'}$. La formule de l'anion combiné dans le réactif ou le produit se déduit en enlevant la charge et les atomes d'hydrogène.

Procédure ÉQUILIBRE-ANION

{ENTRÉES formules chimiques du réactif, du produit et (en option) du (des) anion(s) libre(s)

Recherche du symbole chimique de l'élément dont le réactif est la forme oxydée (ou réduite) ou acide (ou basique).

POUR le réactif *puis* le produit :
Calcul du nombre de moles de réactif (resp. produit) qui équilibrent l'élément dans le produit (resp. réactif).
Le symbole de l'élément est masqué dans la formule du réactif (resp. produit).

FIN

SI présence d'anion(s) ALORS
POUR chaque anion présent:
Recherche de la formule de l'anion combiné à partir de la formule de l'anion libre.
POUR le réactif puis *le produit*
Équilibre la quantité d'anion combiné dans le réactif (resp. produit) avec des moles d'entité libre comme pro duits (resp. réactifs).
FIN
FIN
FIN

POUR le réactif *puis* le produit :
Les nombres de moles d'O et d'H contenus dans les groupements (OH) présents sont calculés.
Le groupement (OH) présent est masqué dans la formule du réactif (resp. produit).
Les nombres de moles d'O et d'H sont augmentés des nombres d'atomes d'O et d'H contenus dans les molécules de (H_2O).
La molécule (H_2O) présente est masquée dans la formule du réactif (resp. produit).

SI présence d'anion(s) ALORS
POUR chaque anion présent :
Le nombre d'atomes d'O est corrigé par la quantité d'atomes d'O de l'anion combiné.
La formule de l'anion combiné dans le réactif (resp. pro duit) est masquée.
Les nombres d'atomes d'O et d'H sont corrigés par les quantités d'atomes d'O et d'atomes d'H de l'entité libre.
FIN
FIN

Le nombre de moles d'O sous forme non combinée est ajouté au nombre actuel.
Le nombre de moles d'H sous forme non combinée est ajouté au nombre actuel.

FIN

Le nombre de moles d'H_2O qui équilibrent les moles d'O est calculé dans chaque membre de l'équation chimique.

POUR le réactif *puis* le produit :
Le nombre total de moles d'H est corrigé par le nombre de moles d'H contenus dans les moles de H_2O.

FIN

Le nombre de moles d'ions H_3O^+ échangés qui équilibrent les moles d'H est calculé dans chaque membre de l'équation chimique.
Le nombre de moles d'H_2O dans chaque membre de l'équation chimique est corrigé du nombre de moles d'H_2O utilisées pour former l'espèce H_3O^+ à partir de H^+.

POUR le réactif *puis* le produit :
Le nombre algébrique de charges dans le réactif (resp. produit) est calculé.

SI présence d'anion(s) ALORS
POUR chaque anion libre présent :
La charge est corrigée par le nombre total de charges néga tives de l'anion.
FIN
FIN
FIN

Les charges positives en excès sont équilibrées avec des moles d'électrons e^- dans chaque membre de l'équation chimique

SORTIES: Le poids des différents réactifs et produits entrant dans la réaction chimique}.