

La vidéo pour s'engager dans la démarche scientifique

Vite et bien, une question d'équilibre !

Résumé En support aux enseignements, les vidéos à finalité pédagogique sont souvent utilisées pour illustrer des points clés. Mais elles peuvent aussi être utilisées avec les étudiants pour provoquer des questionnements, faire émerger des points d'étonnement. Ces derniers sont alors l'occasion pour les étudiants de formuler des hypothèses, de planifier et d'organiser de nouvelles expériences, de traiter les données obtenues puis de conclure sur la validité des hypothèses formulées. Une vidéo centrée sur la cinétique chimique sert ici de support à une séance expérimentale associant d'autres concepts autour de l'analyse et de la thermodynamique des équilibres en solution.

Mots-clés Vidéo, usage pédagogique, cinétique chimique, démarche scientifique.

Durant les dernières années, de nombreuses vidéos réalisées dans une intention d'usage pédagogique ont fleuri sur Internet. Beaucoup de créateurs de contenus se sont ainsi fortement investis dans l'élaboration de ce type de documents avec un succès d'audience très incertain et des contenus de niveau et de qualité variés. Les auteurs eux-mêmes sont aussi de nature très variée : des étudiants partageant leur expérience, des enseignants illustrant des points de cours, des vulgarisateurs scientifiques, des institutions... Ainsi, de très nombreuses ressources sont à disposition de chacun d'entre nous, prêtes à être utilisées pour faire progresser notre connaissance, et la connaissance des élèves et étudiants.

Dans chacune de ces vidéos, l'expert de la discipline trouvera toujours que des approximations ou des simplifications sont faites par l'auteur. Mais si le niveau de modélisation est en adéquation avec le niveau de connaissance visé pour son auditoire, l'auteur a respecté le cahier des charges dévolu à la ressource qu'il a produite. Par exemple, parler atomistique au collège ne nécessite pas l'introduction des orbitales atomiques, et il n'y aurait rien à redire d'une vidéo qui n'évoquerait pas ces orbitales quand le public visé est celui du collège. Dans un souci d'évaluation de la pertinence d'une ressource pour l'enseignement, le contenu de chaque ressource peut donc être questionné pour évaluer l'alignement entre les propos formulés et les intentions pédagogiques vis-à-vis du niveau de connaissance ciblé. Et au-delà de cette cible, avec un alignement qui est satisfaisant vis-à-vis de l'intention initiale, cette même ressource pourra aussi être utilisée pour atteindre un niveau de connaissance plus élevé, par exemple en cherchant à souligner les approximations formulées ou en ouvrant d'autres questionnements. Avec des étudiants, une telle approche basée sur l'analyse critique d'un contenu doit toutefois s'inscrire dans le développement d'une véritable démarche scientifique, permettant de structurer démarche et connaissances.

On se propose dans cet article de faire un retour d'expérience sur l'usage d'une vidéo dans le cadre d'une séance faite avec des étudiants en master MEEF physique chimie autour de la cinétique chimique (ce type de séance aurait tout aussi bien pu être proposé en licence 3 ou en master de chimie). La méthode proposée débute par l'analyse d'une ressource vidéo accessible sur le site web de Lumni [1]. « *Lumni est l'offre de tous les acteurs de l'audiovisuel public au service de l'éducation pour les élèves, les étudiants, les enseignants et les éducateurs. Cette*

offre inédite, gratuite, expertisée et sans publicité donne accès à la culture, au savoir et à la connaissance pour tous les enfants de 3 à 20 ans et couvre l'ensemble des disciplines scolaires de la maternelle à la terminale ». L'analyse de la vidéo a permis de s'engager dans des questionnements, de formuler des hypothèses, de prévoir des expériences à réaliser, d'acquérir de nouvelles données expérimentales, pour finalement proposer une vision sensiblement différente de ce que les propos pouvaient initialement laisser supposer.

Le contexte de l'expérience

Une semaine avant la séance en salle de travaux pratiques, les étudiants se sont vu proposer un travail personnel de visionnage d'une vidéo de 30 minutes qui couvre l'intégralité des éléments du programme de terminale sur la thématique « Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique ». Il est bien évident que toutes les notions présentées dans la vidéo ne peuvent pas être enseignées aussi rapidement au lycée ni même dans les premières années universitaires, et c'est donc une version condensée qui est proposée dans la vidéo, supportée par des résultats d'expériences réalisées sur le thème ciblé. Les étudiants avaient pour consigne d'identifier les passages qui sont sources d'imprécisions, de questionnements, de biais de mesure, ou d'interprétation hâtive. La séance de travaux pratiques a ensuite permis d'exposer les points d'étonnement, de formuler des hypothèses, de mettre en place les moyens de tester ces hypothèses, puis de conclure quant à la validité des hypothèses formulées. Pour vous lecteur, il peut être pertinent d'arrêter là votre lecture, et de prendre le temps de visionner la vidéo, d'en faire une analyse critique, pour ensuite reprendre la lecture de cet article.

Le cœur de la vidéo repose sur la réaction entre le bleu de méthylène (BM) et l'acide ascorbique (AcAsc). Ce dernier oxyde le bleu de méthylène, conduisant à une décoloration de la solution qui peut être suivie visuellement d'une part, et par spectrophotométrie d'autre part. Cette expérience a ainsi le double avantage d'être d'une part très visuelle (on voit que la couleur disparaît) et de conduire à des mesures quantitatives basées sur une fonction d'étalonnage (la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot l \cdot c$, avec A l'absorbance de la solution, ϵ le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cellule de mesure et c la concentration de l'espèce absorbante). Une solution d'acide

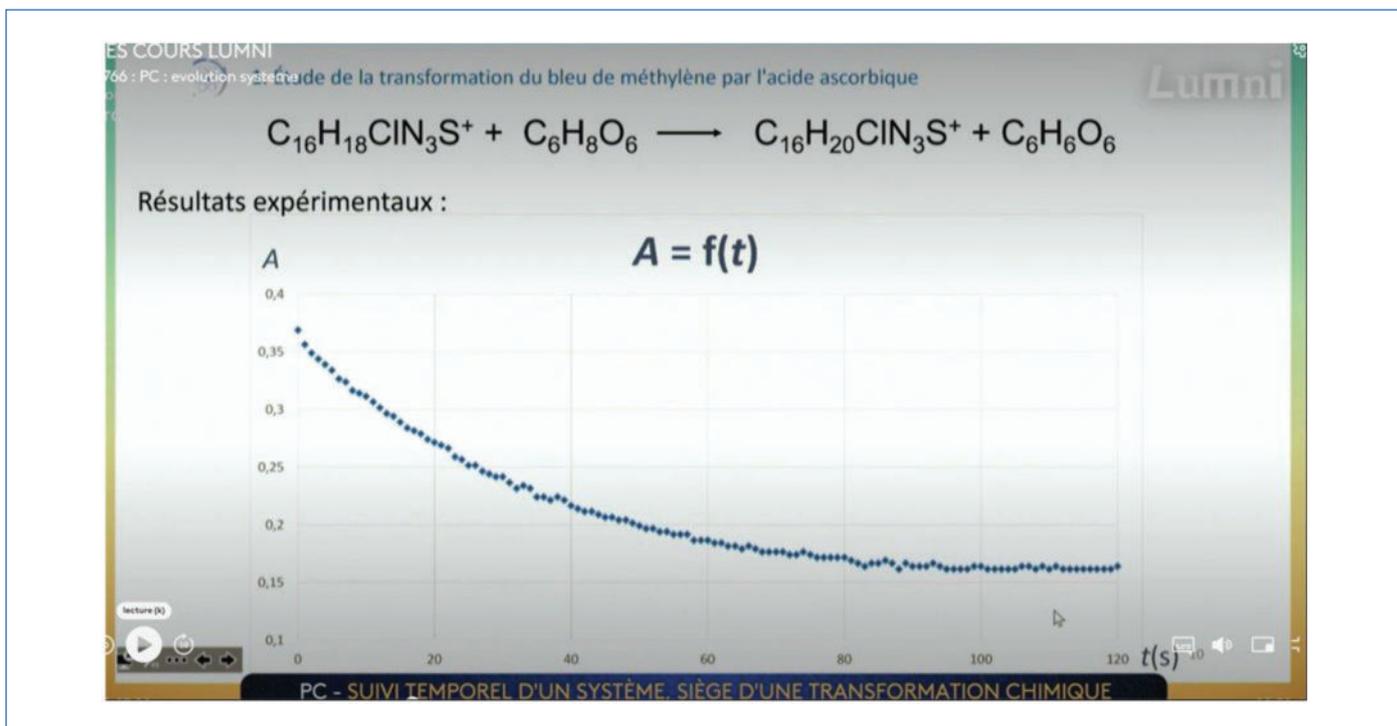


Figure 1 - Capture d'écran à 7' représentant l'absorbance de la solution à 660 nm lors de la réaction entre le bleu de méthylène et l'acide ascorbique (d'après [1]).

ascorbique ayant une absorbance nulle sur toute la plage de longueur d'onde du spectre visible, la mesure de l'absorbance à 660 nm permet de quantifier le bleu de méthylène dans la solution et ainsi de suivre l'évolution du système dans le temps. À un volume de 1 mL d'une solution de bleu de méthylène à $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont donc ajoutés 10 mL d'eau désionisée et 9 mL d'une solution d'acide ascorbique à $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Après homogénéisation et introduction de la solution dans la cuve de mesure, l'absorbance à 660 nm est enregistrée chaque seconde pendant deux minutes, conduisant aux résultats présentés sur la figure 1.

Confrontation aux données de la littérature

Le premier point d'étonnement relevé réside dans un problème de calcul de concentration dans le système. Avec les groupes d'étudiants qui n'identifient pas cet écart, une question indirecte leur est formulée : « La valeur du coefficient d'extinction molaire à 660 nm du bleu de méthylène rapportée à 9'23" après le début de la vidéo est de l'ordre de $920 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On peut comparer cette valeur à celle rapportée dans l'article de Zanocco [2] qui est de l'ordre de $54\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. D'où peut provenir un tel écart ? ». Il est alors nécessaire de revenir sur la procédure utilisée pour déterminer le coefficient « ϵ » : la relation de Beer-Lambert a été utilisée avec $A = \epsilon \cdot l \cdot [BM]$. Ceci conduit les étudiants à formuler plusieurs hypothèses et les moyens de les tester :

- La longueur du trajet optique dans la cuve n'était pas de 1 cm.
- La mesure n'a pas été réalisée à la même longueur d'onde.
- Le zéro a été mal fait.
- La cuve était positionnée différemment entre blanc et mesure.

Pour tester ces hypothèses, les étudiants proposent de refaire les mesures (les 9 mL de la solution d'acide ascorbique ont été remplacés par 9 mL d'eau pour ne pas provoquer de réaction, tout en conservant le même volume final et donc la même

concentration de bleu de méthylène). Mais après avoir refait les solutions et les mesures, on arrive à la même valeur d'absorbance mesurée, et toutes les hypothèses formulées jusque-là sont donc rejetées. À côté de cela, certains groupes d'étudiants avaient déjà formulé une autre hypothèse : la concentration vraie du bleu de méthylène n'est peut-être pas celle que l'on a introduite dans la relation de Beer-Lambert lors du calcul du coefficient d'extinction molaire. Un retour sur la vidéo met bien en évidence les concentrations des solutions de départ à 3'14" puis les conditions de préparation du mélange à 6'57", telles qu'elles ont été reportées quelques lignes au-dessus. Ainsi en introduisant la bonne valeur de concentration liée à la dilution lors de la préparation du milieu réactionnel (dilution 1/20), à partir des données acquises en l'absence de réaction (sans acide ascorbique mais avec de l'eau), on peut recalculer la valeur du coefficient d'extinction à 660 nm ($50\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, très proche de la valeur que l'on trouve dans la littérature). On a donc maintenant le moyen de retrouver la concentration en bleu de méthylène suite à une mesure d'absorbance et de calculer les vitesses de réaction.

Un biais de confirmation

Le deuxième point d'étonnement est associé au graphique observé à 20'30" et repris ici sur la figure 2 qui représente l'absorbance en fonction du temps pour deux expériences quasi identiques du point de vue des quantités de matières et concentrations, mais réalisées à deux températures différentes : 7 et 22 °C. La conclusion tirée dans la vidéo est formulée ainsi : « La transformation est moins rapide à 7 °C ».

Nous avons ici volontairement supprimé la légende de la figure (la couleur des points pour chacune des deux températures), légende qui est bien présente sur le document original, pour laisser au lecteur le soin de retrouver sur la figure 2 les données correspondant à la température de 7 °C et celles associées à la température de 22 °C, ceci en adéquation avec la conclusion formulée dans la vidéo. Difficile de dire si la courbe

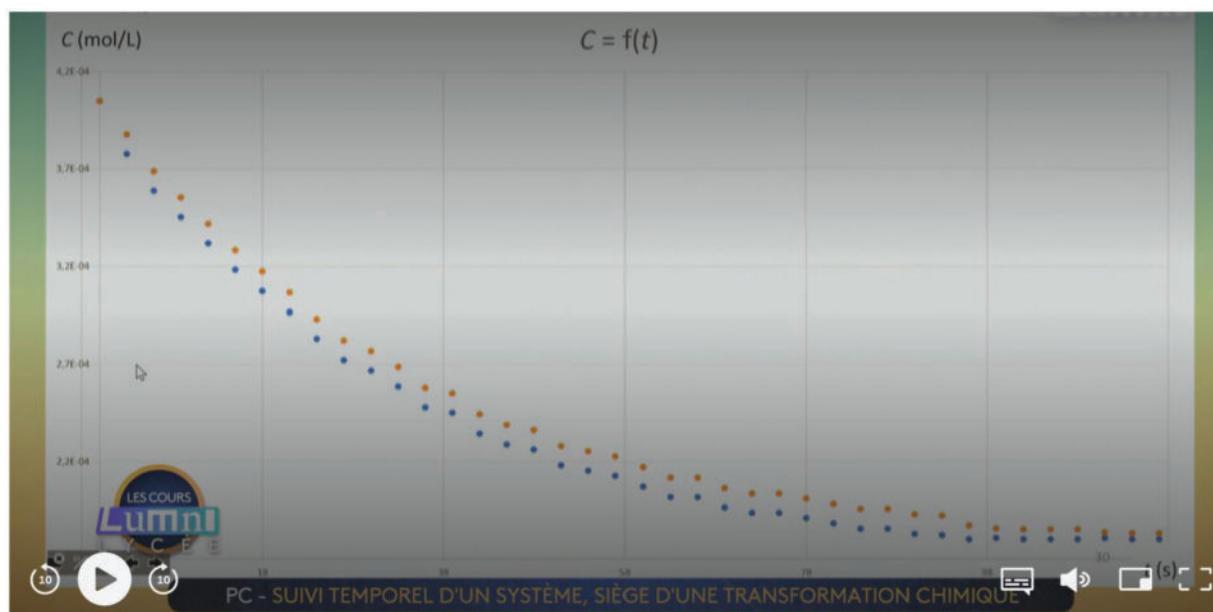


Figure 2 - Capture d'écran des courbes d'absorbance en fonction du temps pour deux températures différentes : 7 et 22 °C (d'après [1]).

bleue représente une transformation plus rapide que la courbe orange, peut-être est-ce le contraire ?! Nous sommes donc ici confrontés à un biais de confirmation : les conclusions sont biaisées en faveur de la confirmation de la croyance actuelle des auteurs qui veut que la cinétique de réaction soit plus rapide lorsque la température du système est plus grande.

La transformation était-elle bien totale ?

Le dernier point d'étonnement que nous relèverons ici est très riche de questionnements et d'expériences associées. Il apparaît sur la courbe affichée à 7' et reportée sur la *figure 1* (et aussi de façon indirecte sur la *figure 2*, mais offusqué par un choix d'échelle en ordonnée qui masque le phénomène). On peut observer sur la *figure 1* que l'absorbance mesurée à la fin (?) de la transformation semble tendre vers une valeur non nulle, environ 0,16.

Cela conduit une nouvelle fois à formuler plusieurs hypothèses, et en conséquence à définir des méthodes permettant de tester ces hypothèses... :

a) L'acide ascorbique est le réactif limitant. Il est possible de se lancer dans le calcul des quantités de matière en lien avec l'équation de réaction, mais les étudiants arrivent à la conclusion que l'acide ascorbique est en très large excès. Cette hypothèse est donc rejetée.

b) Le « zéro » d'absorbance n'a pas été correctement réalisé avant les mesures. Les étudiants répètent l'expérience en étant attentifs à ce point mais ils observent une absorbance non nulle bien qu'ils aient fait correctement le zéro. L'hypothèse est donc rejetée.

c) Le « zéro » était bien fait, mais la cuve a été repositionnée avec les faces dépolies sur le trajet du faisceau lumineux entraînant une perte d'intensité reçue par le détecteur se traduisant par une valeur apparente d'absorbance non nulle. L'expérience est répétée mais les étudiants observent une absorbance non nulle en ayant fait correctement le zéro et bien positionné la cuve. L'hypothèse est donc rejetée.

d) La transformation n'est pas totale, il pourrait y avoir un équilibre chimique (il se trouve que dans les activités précédemment réalisées avec ces étudiants, nous avons déjà fait une séance de 3 h autour de l'équilibre en chimie avec des solutions contenant des ions Fe^{3+} et SCN^- [3]). Si ce phénomène est réellement présent, l'état final est régi par une constante d'équilibre qui ne dépend pas des conditions initiales (hormis la température du système). Il est donc décidé de réaliser la transformation avec des conditions initiales variées, pour lesquelles la mesure de l'absorbance au début et en fin de transformation reste réalisable, et de calculer le quotient réactionnel à la fin de la transformation. Les étudiants observent que le quotient de réaction obtenu en fin de manipulation pour les différentes expériences est constant, donc l'hypothèse d'un équilibre est plausible avec une valeur de $\log(K)$ de l'ordre de -2,3 (sigma 0,15 ; n = 4) (voir données complémentaires en *annexe**).

Et on peut poursuivre

Avant de conclure la séance, on évoque ensuite d'autres questions (vidéo à 11'30") :

- À quel moment, après le début de l'expérience, peut-on parler de $t_{1/2}$ (consommation de la moitié de quantité initiale de bleu de méthylène) pour la transformation observée, qui est maintenant modélisée par un équilibre chimique ?

- Quelle signification donner à $t_{1/2}$ dans ce cas ?

- Quel usage peut-on faire de ce $t_{1/2}$ pour une transformation qui ne peut être modélisée par une réaction totalement déplacée vers les produits ?

Finalement, en cherchant sur Internet des informations sur cette expérience, les étudiants ont identifié dans la littérature un moyen expérimental qui a permis de se réconcilier avec la réaction de l'acide ascorbique avec le bleu de méthylène pour un usage pédagogique dans le champ de la cinétique chimique : si le milieu réactionnel contient de l'acide chlorhydrique avec une concentration voisine de 1M, alors l'équilibre est fortement déplacé et on peut exploiter les données en vue

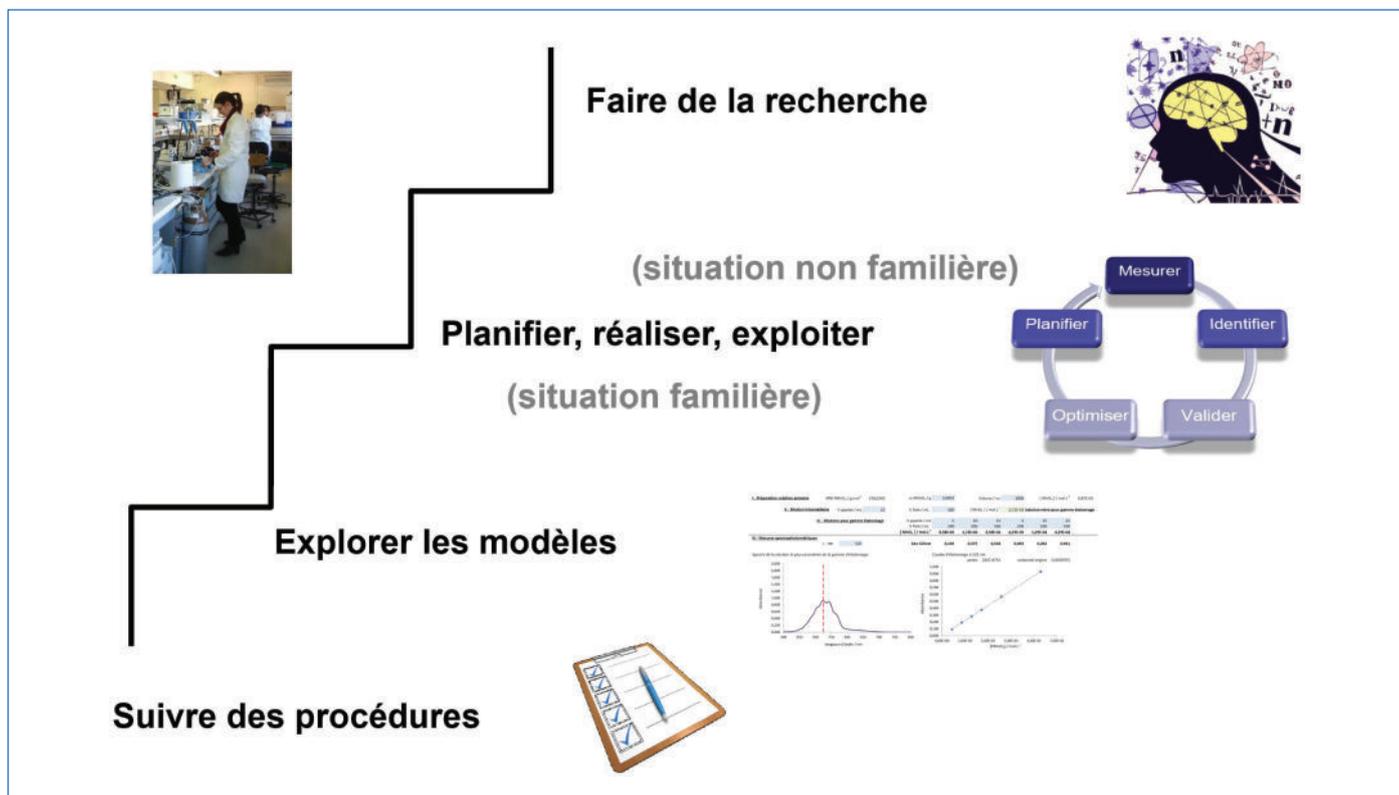


Figure 3 - Modèle de curriculum pour développer les approches expérimentales (fortement inspiré de [6]).

d'une étude cinétique conduisant à une modélisation sur une réaction avec une cinétique d'ordre pour le bleu de méthylène [4].

En conclusion, l'analyse de cette vidéo invite les étudiants à se projeter dans une véritable démarche scientifique pour élaborer des connaissances : formuler des hypothèses, mettre en place les moyens de les tester, conclure quant à leur validité, tout ceci en faisant des expériences documentées. Il est important de souligner ici que le travail de production associé à toute vidéo est considérable pour les auteurs, et que le tournage de la vidéo utilisée pour notre propos a été réalisé dans une période Covid très stressante, dans un temps très court qui ne permettait pas aux auteurs de revenir sereinement sur les expériences et les données associées. D'autre part, de nombreux points évoqués dans cette vidéo sont fort pertinents et utiles pour les lycéens et étudiants. L'objectif n'est nullement de jeter la pierre aux créateurs mais de montrer aux étudiants que la démarche scientifique suit son chemin : la connaissance progresse quand on prend le temps de revenir collectivement sur les travaux réalisés par d'autres scientifiques, en toute bienveillance. C'est même un des piliers fondamentaux de la science [5]. Dans le futur, comme cela a été le cas aujourd'hui, de nouvelles expériences pourront être faites et refaites par d'autres scientifiques ! Et peut-être vont-elles invalider les conclusions formulées ici ! Pas de problème, c'est comme cela que la science avance.

De façon plus générale, face aujourd'hui à une réduction importante du nombre de séances de travaux pratiques, ce sont aussi des approches pédagogiques du type de celle qui est reportée ici qui peuvent permettre aux étudiants d'apprendre à faire de la science. Il s'agit alors de mettre en place des situations qui engagent l'étudiant dans des activités de design, de planification, de réalisation d'expériences et d'exploitation des données, bien au-delà des activités de suivi de procédure

[6] (figure 3). Dans nos enseignements, de temps en temps, nous pouvons ainsi abandonner les expériences qui marchent et ne servent qu'à illustrer les modèles que nous voulons transmettre (dans cet objectif, la simulation informatique peut tout à fait trouver sa place), pour permettre aux étudiants de se confronter à des résultats quelque peu inattendus, et de rebondir !

* Le fichier des annexes est téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org (page liée à cet article).

[1] www.lumni.fr/video/suivre-et-modeliser-l-evolution-temporelle-d-un-systeme-siege-d-une-transformation-chimique

[2] A.L. Zanocco, G. Günther, E. Lemp, E.A. Lissi, Release of methylene blue from dioctadecyldimethylammonium chloride vesicles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2, p. 319-324. Voir aussi S. Mowry, P.J. Ogren, Kinetics of methylene blue reduction by ascorbic acid, *J. Chem. Edu.*, **1999**, 76, 970.

[3] Les expériences associées à la transformation $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$ sont fort intéressantes pour introduire, par une approche visuelle, l'équilibre chimique et déconstruire le modèle de la réaction totale ; voir J. Randon, Introduire l'équilibre chimique dans l'enseignement par une approche visuelle, *L'Act. Chim.*, **2014**, 385, p. 35.

[4] N. Kreuziger Keppy, M.W. Allen, *Thermo Scientific Application Note*, 51867.

[5] G. Lecointre, *Savoir, opinion, croyance : Une réponse laïque et didactique aux contestations de la science en classe*, Belin Éducation, **2018**.

[6] M.K. Seery, H.Y. Agustian, X. Zhang, A framework for learning in the chemistry laboratory, *Isr. J. Chem.*, **2019**, 59, p. 546-553.

Jérôme RANDON,

Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des sciences analytiques, CNRS, UMR 5280, Villeurbanne.

* randon@univ-lyon1.fr

Compléments à l'article « La vidéo pour s'engager dans la démarche scientifique : vite et bien, une question d'équilibre ! », par J. Randon (*L'Act. Chim.*, 2023, 481, p. 39)

Résultats expérimentaux

Bilan des expériences associées à la réaction de l'acide ascorbique et du bleu de méthylène

Concentration de la solution mère de Bleu de méthylène (mol/L) 4,00E-04
 BM : Solution diluée de bleu de méthylène (10/100) 4,00E-05 = [BM], (mol/L)
 AcAsc : Solution initiale d'acide ascorbique (mol/L) 0,1 [AcAsc] (mol/L)

Expérience pour déterminer le coefficient d'absorption molaire du bleu de méthylène

VBM _i (mL)	VAcAsc (mL)	Veau (mL)	A 662 nm	[BM] (mol/L)	epsilon BM 662 (L/mol/cm)
10	0	10	1,016	2,00E-05	50800

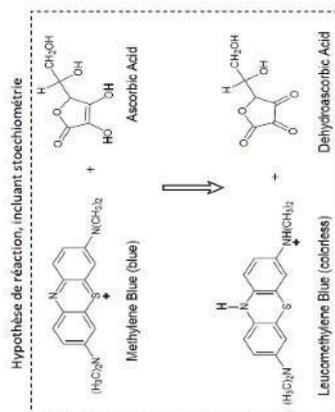
Expériences avec une concentration initiale variable d'acide ascorbique

VBM _i (mL)	VAcAsc (mL)	Veau (mL)	AcAsc ₀ (mol/L)	[BM] ₀ (mol/L)	A 662 nm fin
10	10	0	0,05	2,00E-05	0,055
10	5	5	0,025	2,00E-05	0,179
10	2	8	0,01	2,00E-05	0,297
10	1	9	0,005	2,00E-05	0,371

L'absorbance finale du milieu réactionnel augmente lorsque la concentration en acide ascorbique diminue. Le temps nécessaire pour atteindre une valeur constante de l'absorbance augmente lorsque la concentration en acide ascorbique diminue.

Hypothèse : on atteint un état d'équilibre avec une cinétique réactionnelle lente.

Les données d'absorbance sont compatibles avec un équilibre caractérisé par une constante K égale à $-2,4 \pm 0,3$.



Calcul des concentration à la fin de la transformation

[BM] (mol/L)	[AcAsc] (mol/L)	[LB] (mol/L)	[D] (mol/L)	log(Q)
1,08E-06	5,00E-02	1,89E-05	1,89E-05	-2,18
3,52E-06	2,50E-02	1,65E-05	1,65E-05	-2,51
5,85E-06	9,99E-03	1,42E-05	1,42E-05	-2,46
7,30E-06	4,99E-03	1,27E-05	1,27E-05	-2,35

Quotient réactionnel

Q

6,61E-03 -2,18

3,08E-03 -2,51

3,43E-03 -2,46

4,43E-03 -2,35

moyenne des valeurs log(Q) -2,38

écart-type de la distribution des valeurs de log(Q) 0,1473

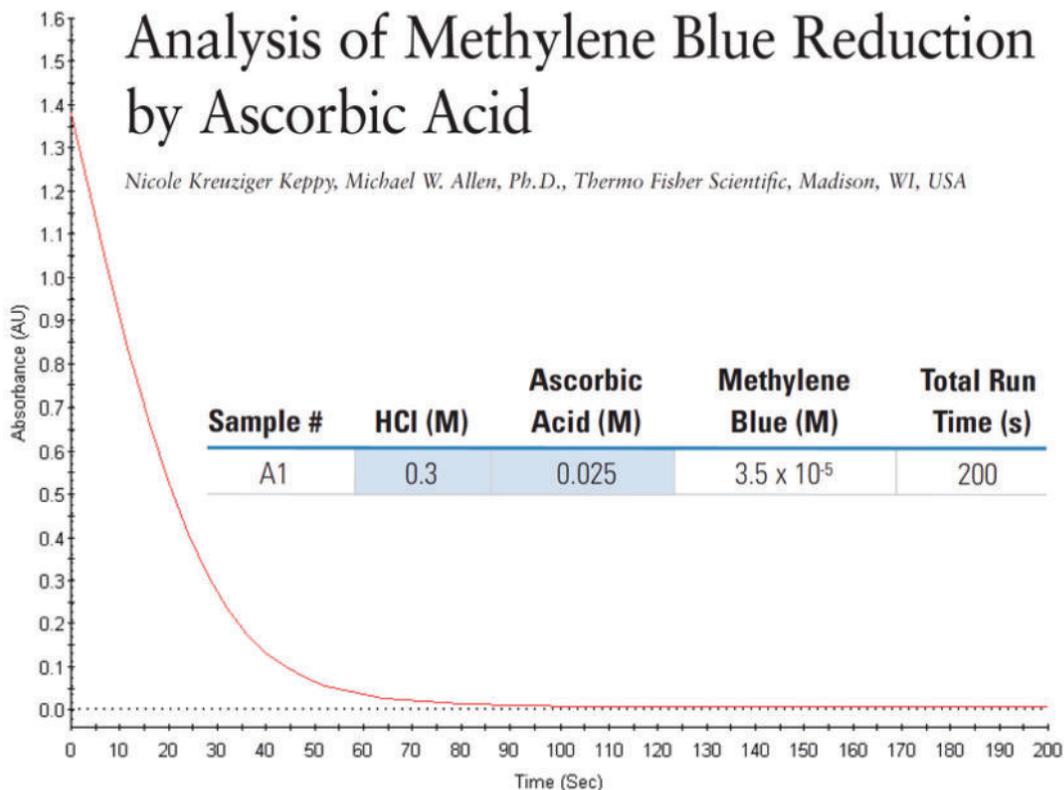
facteur d'élargissement 3,1824

intervalle de confiance sur la moyenne de log(Q) 0,2344

constante d'équilibre K (intervalle de confiance) $-2,4 \pm 0,3$

Analysis of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid

Nicole Kreuziger Keppy, Michael W. Allen, Ph.D., Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA



Kinetics of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid

Sarah Mowry and Paul J. Ogren*

Department of Chemistry, Earlham College, Richmond, IN 47374; *paulo@earlham.edu

970 Journal of Chemical Education • Vol. 76 No. 7 July 1999 • JChemEd.chem.wisc.edu

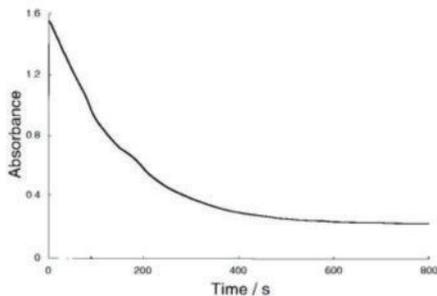


Figure 4. Absorbance decay profile for $[HCl] = 0 M$, $[Asc] = 0.011 M$, $[MB^+]_0 = 3.5 \times 10^{-5} M$. The full 400–700 nm visible spectrum corresponds to methylene blue at all times.

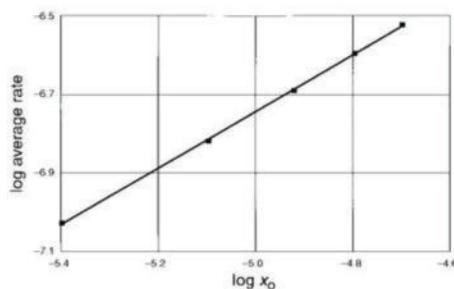


Figure 5. A log/log simulation of the "average rate" expression, eq 3, vs x_0 for reaction conditions approximating set A in the present study, and a $[MB^+]$ variation study in ref 9. $k_{exp} = 0.06 s^{-1}$, the x_0 molarity range is $(2-40) \times 10^{-6}$, and x_{dis} is $4 \times 10^{-7} M$. The slope of the plot is 0.72.