

Op zoek naar een didactische structuur voor de introductie van chemisch evenwicht.

J.H. van Driel, W. de Vos en A.H. Verdonk,
Vakgroep Chemiedidactiek,
Rijksuniversiteit te Utrecht.

Summary

The introduction of a qualitative concept of chemical equilibrium is one of the research objects of the Department of Chemical Education at the University of Utrecht. This article reports on the present stage of the project. It contains an analysis of a dynamic model of chemical equilibrium and a description of an attempt to teach this model in an experimental course. It describes learning difficulties of students following this course concerning the model and draws conclusions with respect to a new version of the experimental course. Finally it discusses the educational value of this dynamic model with regard to a quantitative treatment of chemical equilibrium.

1. Inleiding

In dit artikel wordt gerapporteerd over een empirisch chemie-didactisch onderzoek naar een introductie van chemisch evenwicht. De belangrijkste vraag in dit onderzoek is die naar een *didactische structuur van chemisch evenwicht*. Hierin moet een samenhang zichtbaar worden van verschillende aspecten, die van belang zijn bij het proces van leren en onderwijzen van chemisch evenwicht. Zo'n structuur omvat niet alleen een verzameling van (chemische) begrippen en een volgorde waarin deze aan de orde dienen te komen, maar ook aanwijzingen omtrent te gebruiken leermiddelen, criteria waaraan (chemische) experimenten moeten voldoen, rol van de docent, te formuleren onderwijsdoelen en wijze van toetsen, en de samenhang tussen al deze zaken. Een dergelijke omschrijving van didactische structuur is eerder door Verdonk (1985) en De Vos (1986a) geformuleerd¹. In dit artikel komen niet alle hiergenoemde aspecten van een dergelijke didactische structuur ter sprake, i.v.m. het stadium van het onderzoek.

In het rijksscholenleerplan scheikunde voor V.W.O. (Ministerie van O&W, 1983) wordt "chemisch evenwicht" op twee plaatsen genoemd: in 4-V.W.O. samen met "reactiesnelheid" en "omkeerbare reacties" en in 5- en 6-V.W.O. in verband met de thermodynamische begrippen "enthalpie" en "entropie". Kwantitatieve aspecten van chemisch evenwicht (m.b.t. relaties tussen concentraties bij evenwicht) dienen dan eveneens aan de orde te komen.

De motieven om "chemisch evenwicht" te behandelen lijken enerzijds gelegen te zijn in de belangrijkheid van dit begrip in de fundamentele fysische chemie en anderzijds in de toepassingen van dit begrip (zuren en basen; buffers in biosystemen; productie van stoffen zoals ammoniak en zwavelzuur door de chemische industrie). Door "chemisch evenwicht" in het 4-V.W.O.-leerplan te combineren met "reactiesnelheid" is gekozen voor een benadering, die stamt uit de vorige eeuw (zoals in §6 zal worden toegelicht). Wezenlijk hierin is dat een toestand van chemisch evenwicht met behulp van een kwalitatief model wordt beschreven, waarbij *men veronderstelt dat er wel chemische reacties plaatsvinden*, hoewel er geen veranderingen van stofhoeveelheden worden waargenomen. Men moet dan ook aannemen dat deze reacties elkaars effect teniet doen. In het eenvoudigste geval van twee hypothetische reacties ("heen" en "terug") betekent dit, dat men aanneemt dat deze reacties in de evenwichtstoestand met even grote snelheid plaatsvinden.

In dit artikel wordt met "dynamisch evenwicht" de bovenstaande opvatting van evenwicht bedoeld. Hierin maken we een keuze, omdat onder het "dynamische" van chemisch evenwicht ook verstaan kan worden het gegeven dat onder veranderde omstandigheden zich steeds een evenwicht instelt².

In een benadering van chemisch evenwicht m.b.v. de begrippen "enthalpie" en "entropie" is de dynamische opvatting (in onze betekenis) niet wezenlijk. Men kan dan t.a.v. chemisch evenwicht het model hanteren van twee tegengesteld gerichte reacties, waarbij bij de ene de enthalpie afneemt en bij de andere de entropie toeneemt (Ministerie van O&W, 1983)³. Hierbij wordt in het midden gelaten of de twee tegengestelde reacties verondersteld worden plaats te vinden in de evenwichtstoestand.

Voorts kunnen m.b.v. de thermodynamica o.a. kwantitatieve verbanden worden afgeleid tussen concentraties van de betrok-

ken stoffen in een evenwichtstoestand (waarbij de zgn. evenwichtsconstante gintroduceerd wordt). Hoewel in het rijksschoolenleerplan een thermodynamische afleiding hiervan niet wordt voorgeschreven, zijn deze kwantitatieve verbanden later nodig bij het maken van berekeningen over buffers of over opbrengsten van produkten. *Onze vraag is nu of een kwalitatieve introductie van chemisch evenwicht in 4-V.W.O., bijv. aan de hand van een dynamisch model, kan functioneren als voorbereiding op een kwantitatieve beschrijving in 5- en 6-V.W.O., waarin (relaties tussen) concentraties bij evenwicht centraal staan.*

Met een "voorbereiding" wordt hier bedoeld: de leerlingen moeten hun kennis over chemisch evenwicht uit de vierde klas nodig hebben en kunnen toepassen bij het onderwijs over dit onderwerp in de hogere klassen.

In het vervolg van dit artikel staat deze vraag centraal. Eerst wordt aandacht besteed aan opvattingen van leerlingen t.a.v. evenwicht in chemische en in niet-chemische situaties en aan invloeden van gangbaar onderwijs over chemisch evenwicht op deze opvattingen (§2). Vervolgens wordt een analyse verricht van de manier waarop chemisch evenwicht in dit gangbare onderwijs (schoolboeken, leerplan) wordt behandeld (§3). Op grond van de resultaten hiervan formuleren we criteria, op basis waarvan wij onderwijsmateriaal hebben ontwikkeld (§4). Tijdens de uitvoering van dit onderwijs werd onderzoek verricht. De analyse van de resultaten hiervan (§5), leidt tot een bezinning op de chemisch-historische ontwikkeling van chemisch evenwicht (§6). Vervolgens worden criteria voor een nieuwe versie van het onderwijsmateriaal geformuleerd (§7), waarna we enkele conclusies formuleren n.a.v. tot dusver verkregen onderzoeksresultaten (§8). Daarmee is de huidige stand van zaken in het onderzoek weergegeven.

2. Vooronderzoek

In het eerste stadium van het onderzoek is getracht na te gaan welke betekenissen leerlingen hechten aan een aantal woorden die van belang werden geacht voor onderwijs in chemisch evenwicht. Het ging hierbij vooral om woorden die zowel in het dagelijks leven als in een chemische context worden gehanteerd, zoals het woord "evenwicht" zelf. Dit vooronderzoek is verricht door aan V.W.O.-leerlingen tijdens scheikundelessen vragenlijsten voor te leggen met de opdracht om in groepjes van 3 à 4 leer-

lingen te antwoorden op de gestelde vragen. De op schrift gestelde antwoorden werden verzameld. Bovendien werden van enkele groepjes geluidsopnames gemaakt. De vragenlijsten werden voorgelegd aan:

- leerlingen van 4-V.W.O., voordat het onderwerp "chemisch evenwicht" in de klas aan de orde was geweest;
- leerlingen van 5-V.W.O., die alleen een kwalitatieve beschouwing over chemisch evenwicht (model van twee reacties met gelijke snelheid) hadden leren kennen, en
- leerlingen van 5-V.W.O., die bovendien met kwantitatieve aspecten van chemisch evenwicht hadden kennis gemaakt.

Sommige vragen hadden betrekking op ervaringen uit het dagelijks leven; andere gingen in op verschijnselen die eerder binnen het chemie- (of natuurkunde-) onderwijs aan de orde waren geweest. Zo werd bijv. gevraagd of er sprake is van evenwicht als een vis tegen de stroom van een rivier inzwemt en daardoor op dezelfde plaats blijft. Maar ook werden vragen gesteld over een fles met alcohol: wat zou iemand bedoelen met de uitspraak dat er evenwicht is tussen vloeistof en damp in de afgesloten fles?

Op de vraag over de vis (zie hierboven) werd zowel bevestigend als ontkennend geantwoord. Bij de toelichting op hun antwoord gebruikten meerdere groepen de term "kracht(en)". Hierin zien we de invloed van het natuurkunde-onderwijs, omdat in de natuurkunde evenwicht vaak wordt voorgesteld als het resultaat van twee krachten die elkaar opheffen. Op de vraag: "Een koorddanser balanceert op één been op een touw. Vinden jullie dit een evenwichtssituatie?" werd door alle groepen bevestigend geantwoord. Op een vervolgvraag: "Noemen jullie deze toestand labiel of stabiel?" kozen alle groepen voor "labiel". In de toelichtingen bij de antwoorden werd o.a. vermeld: "het is niet stevig" en "hij maakt heen en weer bewegingen om in evenwicht te blijven". Een dergelijk evenwicht is echter van een andere aard als een chemisch evenwicht, dat juist als een stabiele toestand wordt gezien, die spontaan gehandhaafd blijft. *We constateren dus dat leerlingen de term "evenwicht" kunnen koppelen aan situaties die wezenlijk anders zijn dan chemisch evenwicht. Bij de inrichting van onderwijs over chemisch evenwicht moeten we met deze "alternatieve" evenwichtsopvattingen rekening houden.*

Bij vragen over fasenevenwichten redeneerden de meeste leerlingen in termen van twee processen (verdampen en condenseren, oplossen en neerslaan). Hierbij waren ook leerlingen die tijdens scheikundelessen nog geen onderwijs over "het model van twee reacties met gelijke snelheid" hadden gehad. Het is niet uitgesloten dat deze leerlingen in natuurkundelessen een dergelijke beschrijving van fasenevenwichten hebben leren kennen. Meerdere leerlingen brengen hierbij een scheiding in ruimte en tijd tussen de twee processen aan. Hun redeneringen houden bijv. in dat een hoeveelheid alcohol eerst verdampt, vervolgens condenseert tegen de wand van de fles en tenslotte weer terugstroomt naar de vloeistof, waarna een nieuwe cyclus kan beginnen. Ook zijn er leerlingen die alleen een scheiding in ruimte aanbrengen. Zij stellen zich voor dat er tegelijkertijd verdamping en condensatie plaatsvindt, maar op verschillende plaatsen. Beide opvattingen komen in de buurt van kringloopvoorstellingen die in biologie- en aardrijkskunde-onderwijs gebruikelijk zijn. De genoemde redeneringen wijken af van de in de dynamische evenwichtsoptvatting opgenomen *veronderstelling* dat er bij evenwicht twee processen tegelijkertijd in een homogeen deel van een systeem (homogeen evenwicht) of aan een grensvlak (heterogeen evenwicht) plaatsvinden, m.a.w. er is eenheid van tijd *en* plaats in macroscopische zin. Deze veronderstelling kan ook op een fasenevenwicht worden toegepast: er verdwijnt door verdamping per seconde net zoveel alcohol aan het vloeistofoppervlak als er daar per seconde bijkomt door condensatie. In deze omschrijving worden verdamping en condensatie als hypothetische processen beschouwd, zonder dat zij corpusculair voorgesteld worden.

Van de in de klas behandelde leerstof over chemisch evenwicht valt op dat leerlingen vooral het aspect van de "twee processen die met evengrote snelheid optreden" gebruikten (al dan niet op een juiste manier). Ook waren er echter leerlingen die zeiden dat er in een evenwichtssituatie niets (meer) gebeurt. Een uitvoeriger beschrijving van de resultaten van dit vooronderzoek is te vinden in een rapport van Mertens (1986).

3. Analyse van leerplan en leerboeken voor 3- en 4-V.W.O.

Bij bestudering van een aantal gangbare schoolboeken voor 4-V.W.O. (Van Dieten *et al.*, 1984; Reiding en Franken, 1985; Groen *et al.*, 1985; Van Keulen *et al.*, 1983) valt op dat in de definities van chemisch evenwicht stevast het kenmerk van

"twee tegengestelde reacties die met dezelfde snelheid verlopen" wordt genoemd. Hiermee leggen de auteurs verband tussen het eerder behandelde onderwerp "reactiesnelheid" en "chemisch evenwicht". Zij spreken in deze context van een *dynamisch* chemisch evenwicht. Het dynamische karakter van chemisch evenwicht maakt deel uit van een *modelbeschouwing*: de twee tegengestelde reacties worden immers niet waargenomen, maar toegekend (zie §1). Het opvallende van een toestand van chemisch evenwicht is juist dat er, waarneembaar en/of meetbaar, *geen veranderingen optreden*.

Om het dynamische karakter van chemisch evenwicht duidelijk te maken, wordt in sommige boeken gebruik gemaakt van simulaties van chemisch evenwicht, zoals het heen en weer scheppen van bekertjes water tussen twee emmers. Andere gebruiken corpusculaire voorstellingen maar passen die dan toe op evenwichten, zoals de verdeling van jood over twee oplosmiddelen. Hierbij wordt aangenomen dat er in de evenwichtstoestand verplaatsingen van joodmoleculen in beide richtingen optreden. De voorbeelden zijn er alle op gericht het *hoe*, en niet het *waarom* van een dynamisch evenwicht duidelijk te maken. (Het verdelingevenwicht van jood illustreert daarbij dat een evenwicht zich steeds opnieuw instelt na een verstoring).

Een nadeel van de genoemde voorbeelden is dat er steeds sprake is van een grens die, in de dynamische evenwichtsopvatting, in beide richtingen gepasseerd wordt door gelijke hoeveelheden stof per seconde. Bij chemisch evenwicht heeft de dynamische opvatting echter geen betrekking op gelijktijdige verplaatsingen, maar op gelijktijdige chemische reacties. (Bovenstaande analyse is ontleend aan Mertens *et al.*, 1987). De genoemde simulaties hebben als bijkomend nadeel dat het hierbij "moeite" kost om de evenwichtstoestand te handhaven. Ook Johnstone *et al.* (1977) formuleren bezwaren tegen het gebruik van analogiën bij de introductie van het dynamisch karakter van chemisch evenwicht.

In de dynamische evenwichtsopvatting wordt verband gelegd tussen de begrippen "chemische reactie" en "chemisch evenwicht". De in schoolboeken opgenomen voorbeelden ter introductie van de dynamische opvatting laten dit verband echter niet duidelijk zien. We willen hier de begrippen "chemische reactie" en "chemisch evenwicht", zoals ze in het onderwijs voor leerlingen zouden kunnen functioneren, nader analyseren om een

verband ertussen zichtbaar te maken. In eerste instantie worden chemische reacties voorgesteld als processen waarbij uitgangsstoffen verdwijnen en nieuwe stoffen ontstaan, en waarbij de totale massa constant blijft. Bovendien wordt behandeld dat stoffen in bepaalde massa- (mol-) verhoudingen met elkaar reageren. Als stoffen in andere dan deze verhoudingen worden gemengd, zal er altijd een hoeveelheid van n (of meer) reactanten overblijven ("overmaat"). Hierbij ging het steeds om reacties die *in één richting aflopend zijn*, d.w.z. na afloop van de reactie zijn uitsluitend reactieproduct(en), en (eventueel) de uitgangstof(fen) waarvan een overmaat was genomen, aanwezig. Daarnaast komt aan de orde dat er aan een *set voorwaarden* voldaan moet zijn opdat een zekere chemische reactie kan verlopen. Onder deze voorwaarden vallen bijv. de aanwezigheid van en contact tussen reactanten, een geschikte waarde van de temperatuur en (vaak) energietoevoer d.m.v. verhitting, elektrische stroom of straling. De sets voorwaarden waaraan bij verschillende reacties moet worden voldaan, kunnen per reactie(type) sterk variëren. Vervolgens worden voorbeelden van wat we hier *kringloopreacties* zouden willen noemen behandeld: zo zijn bijv. de ontleding van water in waterstof en zuurstof m.b.v. elektrische stroom en de verbranding van waterstof met zuurstof tot water aan de orde gekomen. De ontleding en de vorming van water worden in dit voorbeeld echter gekenmerkt door *sterk verschillende* sets voorwaarden. Daarbij is er ook sprake van een scheiding in ruimte en tijd (zie §2).

Voordat chemisch evenwicht wordt geïntroduceerd worden zgn. *omkeerbare reacties* behandeld. Dit zijn reacties waarbij de (volledige) omzetting van reactanten in producten, $R \rightarrow P$, omgekeerd kan plaatsvinden ($P \rightarrow R$) wanneer slechts één bepaalde reactieconditie (temperatuur, druk, volume, hoeveelheid van een betrokken stof) enigszins gewijzigd wordt. M.a.w.: de set voorwaarden waaraan voldaan moet zijn voor het verlopen van de "heenreactie" *overlapt met* de set van de "terugreactie", voor wat betreft de waarde van deze reactieconditie. Als voorbeeld kunnen we in dit verband de thermische ontleding van waterdamp en de reactie tussen waterstof en zuurstof in het temperatuurgebied tussen 2000°C en 3000°C noemen. In dit geval overlapt het temperatuurtraject waarin de ontledingsreactie verloopt met het traject waarin de vormingsreactie verloopt. In veel van dergelijke gevallen blijken de reactiecondities zo te

kunnen worden gekozen dat aan *beide* sets voorwaarden voldaan wordt. In de praktijk betekent dit dat er (na enige tijd) geen waarneembare veranderingen meer zullen optreden, *hoewel alle voor beide reacties benodigde stoffen aanwezig zijn*. Een dergelijke toestand wordt *chemisch evenwicht* genoemd. Kenmerkend is daarbij dus dat onder de heersende omstandigheden zowel de heen- als de terugreactie zouden kunnen verlopen, maar het geen van beide waarneembaar doen. Hiermee onderscheidt een toestand van chemisch evenwicht zich van een toestand waarin een reactie niet (verder) verloopt, bijv. omdat er geen contact (meer) is tussen de reactanten. Dan kunnen wel, net als bij evenwicht, alle reactanten en producten blijvend aanwezig zijn in niet-veranderende hoeveelheden, maar in zo'n situatie is niet aan de betreffende sets voorwaarden voldaan.

Nu kan men aannemen dat in een toestand van chemisch evenwicht de heen- en de terugreactie toch beide verlopen. Aan beide sets voorwaarden is immers voldaan. Er is dan echter een principieel verschil tussen de waarneembare omkeerbare reactie (de heen- en terugreactie kunnen dan slechts om-en-om plaatsvinden) en de theoretische heen- en terugreactie, die in de evenwichtstoestand verondersteld worden tegelijkertijd te verlopen. Het woord "reactie" wordt hier in een voor de leerlingen nieuwe betekenis gehanteerd. Deze interpretatie van de evenwichtstoestand, in het vervolg het *dynamisch model* genoemd, veronderstelt dus een nieuw reactiebegrip.

Een aspect van dit model is, dat de snelheden van de toegekende heen- en de terugreactie in de evenwichtstoestand even groot moeten zijn, d.w.z. er wordt per tijdseenheid van iedere bij dit evenwicht betrokken stof evenveel gevormd, als dat er verdwijnt. Ook gedurende een periode waarin een evenwichtstoestand zich instelt kan men het verlopen van twee reacties veronderstellen. In zo'n periode verlopen deze reacties echter niet met gelijke snelheden. Uit waarnemingen kan worden afgeleid welke van de twee reacties met de grootste snelheid zou moeten verlopen. In een schema:

Toestand:	geen evenwicht	→ evenwicht
Waarneembaar:	één reactie	→ geen reactie
Dynamisch model:	twee reacties (niet even snel)	→ twee reacties (even snel)

Voor en uitwerking van het model in een onderwijsopzet verwijzen we naar de genoemde schoolboeken. Hier merken we nog op dat het dynamische model een kwalitatief, of hoogstens semi-kwantitatief, model is en dat het nog vragen onbeantwoord laat. Men kan er bijvoorbeeld niet mee voorspellen welke van de twee reacties "wint" als van een systeem in evenwicht de temperatuur wordt verhoogd. Door binnen dit model gebruik te maken van een semi-kwantitatief verband tussen concentratie van een reactant en reactiesnelheid (hoe groter de concentratie, hoe groter de reactiesnelheid) kan men er wel mee berekenen hoe en waarom zich een evenwicht instelt (of: opnieuw instelt na een verstoring). Het dynamische model lijkt voor het beginonderwijs in chemisch evenwicht voordelen te bieden t.o.v. een beschrijving als een statische toestand (d.w.z. de aanname dat er in de evenwichtstoestand geen reactie optreedt). In het dynamische model wordt in ieder geval ingespeeld op het gegeven dat in een evenwichtstoestand voldaan wordt aan de sets voorwaarden voor zowel de heen- als de terugreactie. Het is dan in overeenstemming met het "scheermes van Ockham" (zoveel mogelijk verschijnselen trachten te verklaren met zo weinig mogelijk aannames; zie bijv. De Vos, 1985) om te veronderstellen dat deze beide reacties ook daadwerkelijk verlopen.

4. Constructie van onderwijs

Op grond van de beschreven bevindingen hebben we een eerste versie van onderwijsmateriaal voor 4-V.W.O. ontwikkeld. Dit onderwijsontwerp kan vervolgens beproefd worden door leerlingen van 4-V.W.O. er mee te laten werken. Door hierbij onderzoek te verrichten, kunnen uitspraken gedaan worden over de leerbaarheid en de leerwaarde van de inhoud van het onderwijsmateriaal. Op basis van deze onderzoeksresultaten kan bijstelling van inrichtingscriteria t.b.v. een volgend ontwerp plaats-

vinden. Bij de ontwikkeling van de eerste versie hebben we de volgende uitgangspunten gehanteerd.

- De introductie van chemisch evenwicht moet plaatsvinden aan de hand van ervaringen met *practische, chemische* voorbeelden. Eerst wordt van een chemische reactie de omkeerbaarheid gedemonstreerd; vervolgens worden vanuit twee richtingen evenwichtssituaties tot stand gebracht.
- Als meest opvallende kenmerk van chemisch evenwicht moet voor de leerlingen worden benadrukt dat alle reactanten en producten hierbij gelijktijdig in niet-veranderende hoeveelheden aanwezig zijn, onder omstandigheden die beide reacties mogelijk maken.
- Het dynamische model wordt in het lesmateriaal aangeboden als een mogelijke zienswijze om waargenomen verschijnselen te beschrijven.
- Om de eenheid van ruimte en tijd in macroscopische zin als aspect van het dynamische model (zie §2) te benadrukken, wordt als eerste voorbeeld een *homogeen* chemisch evenwicht bestudeerd. De ruimtelijke scheiding van stoffen bij een *heterogeen* evenwicht kan namelijk de opvatting stimuleren, dat de processen die in een evenwichtstoestand verondersteld worden te verlopen dit, macroscopisch gezien, op verschillende plaatsen zullen doen (zie §2).
- De leerlingen moeten eerst kennis en ervaringen opdoen m.b.t. het onderwerp "reactiesnelheid", met name over semi-kwantitatieve relaties tussen concentratie reactant en reactiesnelheid en tussen temperatuur en reactiesnelheid.
- Bovendien wordt aandacht besteed aan de invloed van temperatuurverandering en verandering van hoeveelheden van de betrokken stoffen op chemisch evenwicht (evenwicht; verstoren; nieuw evenwicht).

Door deze uitgangspunten te kiezen, blijven we met het ontwikkelde onderwijsmateriaal dicht in de buurt van het rijksscholenleerplan (zie §1). Ook de tijdsbesteding (15 lessen) is hieraan aangepast. Het onderwijsmateriaal is bedoeld voor zelfstandig groepswork: de leerlingentekst bestaat uit vragen en (practische) opdrachten, die door groepjes van 3 à 4 leerlingen moeten worden bewerkt.

Voor de introductie van evenwicht is de volgende variant op een door Chen (1976) beschreven experiment gekozen (zie ook Mertens *et al.*, 1987).

- 1 - Leerlingen krijgen een rose oplossing. Deze verwarmen ze tot 85°C (de oplossing kleurt blauw).
- 2 - Vervolgens koelen ze deze oplossing af tot kamertemperatuur (de kleur wordt opnieuw rose).
- 3 - Verwarmen en afkoelen worden herhaald (dezelfde kleurveranderingen treden op).
- 4 - Ze verwarmen een rose oplossing tot 55°C (kleur wordt paars).
- 5 - Ze koelen een door verhitting tot 85°C blauw gemaakte oplossing af tot 55°C en verwarmen tegelijkertijd een rose oplossing tot dezelfde temperatuur (de oplossingen krijgen een identieke, paarse kleur).

De kleurveranderingen kunnen ook veroorzaakt worden door reactanten toe te voegen. Er is echter om twee redenen gekozen voor variatie van temperatuur als methode om een reactie "om te keren" en om evenwicht te laten ontstaan.

- De omkeerbaarheid van een reactie door temperatuurvariatie is nieuw voor de leerlingen en mogelijk verrassend voor hen. Die verrassing kan een verklaringsbehoefte oproepen, die productief kan zijn voor hun leerproces (vgl. De Vos (1986b) over "verwondering").
- Bij 55°C is aan de sets van voorwaarden voor het verlopen van beide reacties voldaan. Leerlingen vinden het wellicht vanzelfsprekend dat beide reacties dan ook inderdaad verlopen. Bij "toevoegingen" daarentegen verwachten we dat leerlingen geneigd zullen zijn om de ontstane situatie te interpreteren in termen van ondermaat/overmaat, m.a.w.: dat leerlingen deze situatie zullen zien als het gevolg van het feit dat een der betrokken stoffen "op is". Een dergelijke zienswijze blokkeert de dynamische evenwichtsopvatting.

5. Onderzoeksresultaten

Het onderzoeksmateriaal bestaat uit geluidsopnames van groepjes leerlingen die met het onderwijsmateriaal werkten, en uit schriftelijke groepsantwoorden. Het geluidsmateriaal is beluisterd en gedeeltelijk uitgeschreven tot protocollen. Analyses van protocollen zijn hoofdzakelijk gezamenlijk door De Vos en Van Driel verricht. Bij deze analyses werd uitgegaan van de bedoelingen die we met het geconstrueerde onderwijsmateriaal hadden (zie §4).

Een uitgeschreven discussie van een groepje leerlingen (eventueel in samenspraak met een docent) kan inzicht verschaffen in de zienswijzen van de betrokkenen t.a.v. (bijvoorbeeld) chemische begrippen, de manier waarop deze zienswijzen zich tijdens een (reeks) discussie(s) ontwikkelen en de leer- en/of doceer-problemen die zich hierbij voordoen. Conclusies die uit protocollen werden getrokken, zijn vergeleken met die uit analyses van schriftelijke groepsantwoorden. De schriftelijke groepsantwoorden bevatten alleen product- en geen procesinformatie. Daarentegen geven deze antwoorden, die steeds van zoveel mogelijk groepjes zijn verzameld, een indruk van de manier waarop de totale populatie van de leerlingen met het onderwijsmateriaal heeft gewerkt. Daardoor vormen ze een aanvulling op het geluidsmateriaal, dat slechts bij enkele groepjes is verzameld. In het onderstaande zijn citaten uit schriftelijke groepsantwoorden (aangeduid met een -g-) en uit protocollen (-p-) steeds tussen aanhalingstekens geplaatst.

De rapportage in deze paragraaf is toegespitst op de bedoelingen die we in §4 hebben geformuleerd t.a.v. het ontwikkelde onderwijsmateriaal. De belangrijkste vragen hierbij zijn:

- Krijgen leerlingen door met dit onderwijsmateriaal te werken het idee dat een situatie van chemisch evenwicht wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van alle reactanten en producten in niet-veranderende hoeveelheden?
- Hoe vanzelfsprekend is het voor hen dan om in zo'n situatie te veronderstellen dat er twee reacties (even snel) verlopen?
- In hoeverre zijn leerlingen in staat om het ontstaan van evenwicht met behulp van het dynamische model te verklaren?

Uit alle verzamelde uitingen (gesproken en geschreven) blijkt dat leerlingen de kleurverandering (van rose naar blauw) als een chemische reactie interpreteren. Veel leerlingen tonen zich verbaasd over de omkeerbaarheid van deze kleurveranderingen. Ook blijkt uit alle verzamelde uitingen dat leerlingen de herhaalde kleurveranderingen opvatten als het steeds opnieuw ontstaan en verdwijnen van steeds dezelfde stoffen. Leerlingen zeggen o.a. "de reactie keert om" (-p-) en "het is de omgekeerde reactie" (-p-). In deze uitspraken is "reactie" nog synoniem met "waarneembaar proces" ("kleurverandering").

Op de vraag waardoor de paarse kleur bij 55°C (zie §4, punt 4) wordt veroorzaakt, antwoorden bijna alle groepjes (schriftelijk) met een verwijzing naar de gelijktijdige aanwezigheid van

de rose en de blauwe stof. Geen enkel groepje blijkt de vorming van een afzonderlijke, nieuwe paarse stof te veronderstellen. In verschillende groepjes ontstaat n.a.v. deze situatie spontaan een discussie waarbij enerzijds geopperd wordt dat de oplossing uiteindelijk weer net zo blauw zal worden als bij 85°C, maar "t gaat alleen heel langzaam" (-p-), terwijl anderzijds beweerd wordt dat de oplossing paars zal blijven, want "t gaat maar tot een bepaald punt" (-p-). Het woord "punt" in deze laatste bewering bevat een notie zowel van het tijdstip waarop het proces stopt, als van de toestand (een punt op de schaal van rose naar blauw) waarin het proces eindigt. Argumenten die bij de eerste opvatting worden gebruikt luiden bijv.: "waarom zou die reactie niet aflopen tot alle rose stof op is?" (-p-); "waarom zullen bepaalde moleculen van dezelfde stof wel omzetten en de andere niet? Dat slaat toch nergens op?" (-p-).

Nadat in het vervolg oplossingen, met een qua intensiteit identieke paarse kleur, vanuit twee verschillende beginsituaties zijn verkregen (zie §4, punt 5), concluderen we, op grond van de geschreven groepsantwoorden, dat het voor de meeste groepjes geen probleem meer is, om vast te stellen dat deze oplossingen ook identiek qua samenstelling zijn, en dat hierin alle betrokken stoffen blijvend aanwezig zijn, in niet-veranderende hoeveelheden. Daarmee functioneert het ontworpen onderwijs in dit opzicht op de bedoelde wijze.

N.a.v. de vraag: "Wat zal er met de samenstelling van de oplossing gebeuren, wanneer we deze een poos op 55°C zouden houden?", wordt in een van de groepjes beweerd: "d'r gebeurt dus niets" (-p-) waarop een groepsgenote reageert:

"d'r gebeurt wel wat...kijk, het blijft natuurlijk reageren maar de reactie van rose naar blauw...en de reactie terug zijn even groot, maar d'r is nog wel reactie" (-p-).

Even later vraagt een derde groepslid, n.a.v. bovenstaande uitspraak:

"jij denkt dat 55 precies de temperatuur is waarbij die reactie van rose naar blauw en van blauw naar rose precies elkaar opheft, zodat de kleur en samenstelling gelijk blijft?" (-p-), hetgeen bevestigd wordt:

"ja, volgens mij wel" (-p-).

Het is opvallend dat in deze uitspraken spontaan een dynamische voorstelling wordt geformuleerd, maar we zien hier ook een beperking van de gekozen opzet: de toestand bij 55°C wordt

gezien als een bijzondere toestand. Dit is strijdig met de opvatting dat dit evenwicht zich bij iedere constante temperatuur binnen het experimenteelgebied zal instellen. We stuiten opnieuw op een beperking als blijkt dat veel groepjes ontkennend antwoorden op de vraag of er ook evenwicht kan zijn in een oplossing die blauw of rose gekleurd is: we hebben voor leerlingen niet duidelijk gemaakt dat ook hierin alle stoffen aanwezig kunnen zijn. In het vervolg van de leerlingentekst wordt het dynamische model geïntroduceerd. Als inleidende vraag wordt gesteld:

"Denken jullie dat een van beide of beide reacties ook verlopen als de temperatuur 55°C blijft?"

Ongeveer de helft van de groepjes antwoordt dat waarschijnlijk beide reacties zullen verlopen. Als toelichtingen worden bijv. gegeven: "het nettoresultaat moet nul zijn" (-g-); "de reacties heffen elkaar op" (-g-); "de reacties gaan even vaak" (of "even snel") (-g-). Het woord "vaak" in de laatste regel bevat een notie van "aantal" en het gebruik ervan zou kunnen duiden op een corpusculair beeld bij "reacties". In een groepje wordt de volgende discussie (-p-) gevoerd n.a.v. deze vraag (A, B en C slaan op de drie leerlingen waaruit het groepje bestaat):

A: "als de temperatuur constant blijft, dan zijn er twee mogelijkheden: óf er treden geen reacties op, óf beide reacties treden even vaak op".

B: "er is in totaal geen reactie meer, want er is geen kleurverandering meer, maar er is nog wel een reactie, binnenin..."

A: "daarom moeten ze allebei even snel verlopen"

C: "ja, 't zou zo wel kunnen zijn, maar ik weet het niet zeker"

B: "ze kunnen allebei verlopen, maar dan moeten ze elkaar wel opheffen, zodat de kleur niet verandert"

In het vervolg van de discussie blijken A en C het toch niet zo vanzelfsprekend te vinden dat er twee reacties verlopen (A: "Het lijkt me gewoon logisch van nee"), totdat B beweert:

B: "het is helemaal niet logisch (..), maar de moleculen bewegen nog wel, dus ze kunnen elkaar nog raken".

Hierbij spreekt B zich niet uit over mogelijke gevolgen van dit "raken", m.a.w. hoe moleculen door botsingen kunnen veranderen blijft impliciet. A en C zijn het echter eens met deze bewering en gaan er niet verder op in. Voor de leerlingen van dit groepje wordt het dynamisch model dus vooral aannemelijk op het mo-

ment dat ze gebruik gaan maken van corpusculaire voorstellingen.

In het vervolg van de leerlingentekst worden nog een aantal vragen gesteld m.b.t. het wel of niet verlopen van reacties in de evenwichtstoestand. Uit de geschreven antwoorden op deze vragen blijkt dat gaandeweg meer groepjes kiezen voor het toekennen van twee reacties aan de evenwichtstoestand. Uiteindelijk wordt deze visie in de tekst als "werkhypothese" aan de leerlingen meegedeeld: "Hoewel je het niet kunt zien, nemen we aan dat er steeds twee reacties tegelijkertijd verlopen...".

Als vervolgens het dynamische model in de leerlingentekst verder wordt uitgewerkt, ontstaan er bij veel leerlingen problemen. Leerlingen zouden in het geval van temperatuurverhoging moeten inzien (op grond van eerdere ervaringen bij het onderwerp "reactiesnelheid") dat de snelheden van *beide* reacties toe zullen nemen. Bij temperatuurverlaging zullen beide reacties in snelheid afnemen. In beide gevallen moet echter bovendien worden verondersteld dat de reactiesnelheden in grootte gaan verschillen, omdat zowel bij temperatuurverhoging als -verlaging immers waarneembare veranderingen optreden. Veel leerlingen hanteren echter andere "regels": bij temperatuurverhoging stijgt de snelheid van de ene reactie (in overeenstemming met de betreffende kleurverandering), maar *daalt* de snelheid van de andere reactie. Bij temperatuurverlaging geldt dan precies het tegenovergestelde. Deze regels zijn in strijd met het eerder geleerde verband tussen temperatuur en reactiesnelheid.

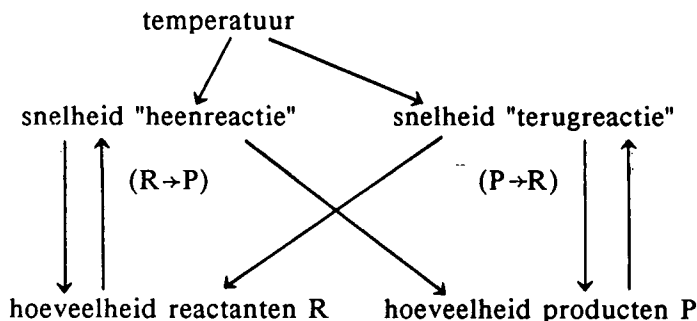
Indien leerlingen wel deze eerder geleerde relatie hanteren, en daarbij aannemen dat de ene reactiesnelheid sterker verandert dan de andere, zouden zij moeten kunnen beredeneren dat bij constante temperatuur na enige tijd opnieuw evenwicht zal ontstaan. Zij moeten dan rekening houden met de veranderingen die optreden in de hoeveelheden van de stoffen, en met de gevolgen die deze hoeveelheidsveranderingen op hun beurt weer hebben voor de snelheden van de twee reacties. (Omdat volumeveranderingen als gevolg van de temperatuurvariatie verwaarloosd worden, hoeven ze niet van hoeveelheid stof op concentratie stof over te gaan). Vooral hier bleek voor de meeste leerlingen een knelpunt te zitten: als de snelheden van de twee reacties, als gevolg van een temperatuurverandering, verschillend zijn geworden, hoe kunnen deze dan ooit weer *aan elkaar gelijk* worden? De meeste leerlingen waren niet in staat om de eerder

geleerde relatie tussen hoeveelheid van een reactant en reactiesnelheid op dit soort situaties toe te passen.

T.a.v. het gebruik van het dynamische model in het door ons ontwikkelde onderwijs kunnen we het volgende concluderen. De leerlingen hebben waargenomen dat de kleur van de betrokken oplossing varieert met de temperatuur. Zij zien in deze kleurveranderingen twee (tegengestelde) reacties. De meeste leerlingen zijn ook bereid aan te nemen dat beide reacties in een evenwichtssituatie (geen veranderingen waarneembaar) met gelijke snelheid verlopen, en in niet-evenwichtssituaties (wel waarneembare veranderingen) met verschillende snelheden. Daarmee maken ze een overgang naar een modelopvatting van chemische reacties, die hoort bij het dynamische model.

Hiermee blijkt het dynamische model zoals het is weergegeven in het schema van §3 voor de meeste leerlingen acceptabel te zijn. Met "acceptabel" wordt hier bedoeld: sommige leerlingen formuleren een dergelijke opvatting spontaan n.a.v. de proeven met de paarse oplossing, terwijl anderen deze opvatting overnemen als de mogelijkheid ervan in de leerlingentekst wordt genoemd.

We hebben de leerlingen echter overvraagd door van hen te verlangen om redeneringen op te bouwen, waarin ze rekening moeten houden met de simultane invloeden van temperatuur en hoeveelheid reactant op de snelheden van deze hypothetische reacties. In een schema kunnen deze invloeden (en de relaties ertussen) als volgt worden weergegeven:



Uit dit schema blijkt dat er een complexe samenhang bestaat tussen de grootheden, die voorkomen in de redeneringen die we van de leerlingen verlangd hebben. In het schema is de invloed

van reactie op temperatuur (effect van reactiewarmte) buiten beschouwing gelaten. We kunnen verder nog het volgende opmerken:

- Leerlingen van 4-V.W.O. hebben in voorafgaand onderwijs wel enige kennis opgedaan over warmte-effecten van chemische reacties, maar ze kunnen nog niet inzien waarom de ene reactie (de endotherme) meer door de temperatuurverhoging wordt begunstigd dan de andere (exotherme) reactie. Dit is in het voorafgaande onderwijs nog niet aan de orde geweest.
- Leerlingen hebben geen inzicht in de kwaliteit van de invloeden van temperatuur en hoeveelheid reactant op reactiesnelheden. Zij hebben zowel een temperatuurverhoging als kleurveranderingen (te interpreteren als hoeveelhedsveranderingen) geconstateerd. Maar ze weten niet welke factor in deze situatie zwaarder weegt: de invloed van de temperatuur of die van de hoeveelheid op de reactiesnelheid. M.a.w.: ze weten welke relaties er tussen grootheden bestaan, maar niet welke relaties er tussen deze relaties bestaan. In een groepje dat een halve les worstelt met dit probleem wordt o.a. opgemerkt:
 - "de ene factor is groter dan de ander" (-p-),
 - "in 't begin is de ene groter en uiteindelijk is de ander groter" (-p-),
 - "waarschijnlijk is als de hoeveelheid minder wordt ... heeft dat minder invloed op de reactie dan dat de temperatuur hoger wordt" (-p-).

6. Historische ontwikkeling van kwalitatief chemisch evenwicht.

Om de in de vorige paragraaf beschreven begripsproblemen van leerlingen beter te kunnen interpreteren, hebben we nagegaan welke kwalitatieve voorstellingen van chemisch evenwicht bij de historische ontwikkeling van dit begrip zijn gehanteerd, en hoe deze zich hebben ontwikkeld. Uitgangspunt bij deze historische analyse was het idee, dat problemen bij de begripsontwikkeling van leerlingen mogelijk vergelijkbaar zijn met problemen die optraden bij de historische ontwikkeling van het begrip. De manier waarop deze problemen in de geschiedenis werden opgelost kunnen van belang zijn bij het oplossen van de begripsproblemen van leerlingen. Hierbij gaan we er echter niet van uit dat een historische ontwikkeling op een bepaald gebied bepalend moet zijn voor de inrichting van onderwijs op dit gebied.

In een artikel uit de jaren '50 van de vorige eeuw schrijft A.W. Williamson over "the dynamics of chemistry". Uitgaande van de stelling dat in een zuivere stof atomen voortdurend uitgewisseld worden tussen verschillende moleculen van die stof, formuleert hij de gedachte dat in het geval van een niet-volledige omzetting van reactanten in producten (bijv. bij de reactie tussen ijzer(III)chloride en isocyaanzuur), de vorming van de producten steeds door blijft gaan. Omdat de hoeveelheden van de producten echter constant blijven, zal er ook omzetting van de producten in de originele reactanten plaatsvinden. Hierbij moeten de absolute aantallen atomen die per tijdseenheid in beide richtingen worden uitgewisseld gelijk zijn. Williamson wijst hierbij op het feit dat de genoemde reactie in de praktijk omkeerbaar is (Williamson, 1854). Ook Clausius stelde zich, op basis van een moleculaire beschouwing, van een verdampingsevenwicht voor dat hierbij nog steeds processen plaatsvinden: "Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren" (Clausius, 1857).

Pfaundler bouwde voort op de ideeën van Clausius. Op zoek naar een verklaring voor de partiële dissociatie van een vaste stof in gassen (zoals de ontleding van ammoniumchloride in ammoniak en waterstofchloride) stuitte Pfaundler op een probleem t.a.v. de moleculaire voorstelling van de evenwichtssituatie: ofwel alle moleculen zijn "gedeeltelijk gedissocieerd" (d.w.z. zwakkere bindingen en grotere afstanden tussen de atomen dan in de "gebonden toestand"), ofwel een deel van de moleculen is volledig gedissocieerd en een ander deel niet. Pfaundler koos voor het laatste en voegde er aan toe: "Ich gehe nun zur Erklärung der Dissociation der Dämpfe über und stelle zu diesem Zwecke die Hypothese auf, dass im Dampfe einer theilweise zersetzten Verbindung, so lange die Temperatur dieselbe bleibt, eine ebenso grosse Anzahl von Molekülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt" (Pfaundler, 1867). In het vervolg van het geciteerde artikel stelt Pfaundler kwalitatieve verklaringen op voor het ontstaan van een evenwichtstoestand bij een zekere temperatuur, en voor het effect van temperatuurveranderingen en het toevoegen en/of onttrekken van betrokken stoffen op een evenwicht (verstoring gevolgd door instelling van

een nieuw evenwicht). In zijn redeneringen gaat Pfaundler uit van bewegende en botsende moleculen, waarbij de kinetische energie van de deeltjes gespreid is rondom een zekere gemiddelde waarde, die met de temperatuur samenhangt. Volgens Lund (1968) onderbouwde Pfaundler zijn ideeën niet door experimenten en beschreef hij zijn theorieën niet m.b.v. wiskundige formules.

In dezelfde periode als Pfaundler hield ook Horstmann zich bezig met de problematiek van de partiële dissociatie van een vaste stof in gassen. Hij bemerkte dat deze verschijnselen bepaalde overeenkomsten vertonen met het verschijnsel dampspanning bij vaste stoffen en vloeistoffen. Horstmann beschrijft de evenwichtssituatie m.b.v. de tweede wet van de thermodynamica (die enkele jaren daarvoor door Clausius was geformuleerd). T.a.v. de door hem "Grenzzustand" genoemde evenwichtstoestand merkt hij op: "er tritt ein, wenn die Entropie so gross geworden, als es durch die in betracht kommenden Veränderungen möglich ist" (Horstmann, 1873). Horstmann ging uit van het idee dat de entropie in het geval van een dissociatie-evenwicht door elkaar tegenwerkende invloeden bepaald wordt: zo neemt de entropie enerzijds toe als gevolg van de dissociatie omdat de ruimte die de deeltjes innemen groter wordt, maar anderzijds is voor de dissociatie warmte nodig, hetgeen de entropie vermindert. De evenwichtssituatie zag Horstmann als een optimum tussen deze invloeden; de entropie is dus niet maximaal bij volledige dissociatie, maar als slechts *een deel* van de vaste stof omgezet is (Horstmann, 1873). Horstmann meende hiermee de *oorzaak* van de partiële dissociatie te hebben bepaald. Hij gaat vervolgens ook in op de theorie van Pfaundler, en toont aan dat m.b.v. diens kwalitatieve moleculair-kinetische beschouwing niet verklaard kan worden dat toevoeging van een vaste stof geen invloed heeft op de ligging van het dissociatieevenwicht van deze stof. Volgens Snelders (1977) ontstaat er in de volgende jaren een polemiek tussen Horstmann en Pfaundler, waarin beiden elkaars werk wel erkennen, maar van mening verschillen over de vraag of "maximale entropie" als de oorzaak van partiële dissociatie moet worden beschouwd.

Als we deze kwalitatieve beschouwingen uit de vorige eeuw van chemisch evenwicht vergelijken met onze huidige onderwijsproblematiek valt het volgende op. De theorieën van Pfaundler komen in sommige opzichten overeen met ons dynamische model. Ook Pfaundler stelde zich voor dat er in de evenwichts-situatie

nog chemische omzettingen plaatsvinden, waarvan het netto-resultaat nihil is. Ook kon hij met zijn model beredeneren waarom en hoe een evenwicht zich na een "verstoring" opnieuw instelt. Het belangrijkste verschil is dat Pfaundler zijn model expliciet baseerde op moleculaire voorstellingen, terwijl in ons model het begrip "chemische reactie", dat in een theoretische, maar niet noodzakelijkerwijs corpusculaire, betekenis wordt gehanteerd, als basis voor de beschouwingen is gekozen. Horstmanns beschouwing vertoont een opvallende overeenkomst met het in §1 genoemde model t.a.v. chemisch evenwicht van twee reacties waarbij bij de ene de reactie-enthalpie negatief is, en bij de andere de reactie-entropie positief is. In dit laatste model wordt aan (positieve) entropie echter een engere betekenis toegekend dan in Horstmanns opvattingen: "entropie" wordt hierbij voorgesteld als een maat voor de (wan-)orde op corpusculair niveau (vgl. "de door de deeltjes ingenomen ruimte" bij Horstmann). De rol van de (negatieve) enthalpie in dit model komt overeen met de invloed van een warmte-effect van de reactie die Horstmann in zijn beschouwing heeft opgenomen.

Het valt ons op dat bij de historische ontwikkeling van een kwalitatief chemisch evenwichtsbegrip in de vorige eeuw modellen zijn ontwikkeld die duidelijke overeenkomsten vertonen met de modellen die we nu nog in het rijksscholenleerplan (1983) aantreffen. Ook de volgorde waarin deze modellen historisch ontstonden komt overeen met de volgorde in het leerplan.

De problemen die de wetenschappers in de vorige eeuw (Pfaundler, Horstmann) gehad hebben bij het ontwikkelen van hun theorieën lijken echter van een andere aard te zijn dan de begripsproblemen van onze leerlingen waarover in §5 is geschreven.

Voor Pfaundler en Horstmann lagen de problemen bijv. bij de vraag hoe de evenwichtssituatie moleculair moest worden voorgesteld en wat als oorzaak van chemisch evenwicht moest worden gezien. Onze leerlingen hadden echter vooral problemen met het verklaren van het vermogen van chemisch evenwicht om zich na een verstoring weer te herstellen. Desalniettemin waren er ook leerlingen die, *doordat zij corpusculaire voorstellingen gebruikten*, bij hun voorstelling van chemisch evenwicht tot Pfaundler-achtige uitingen kwamen (vgl. in §5: "waarom zullen bepaalde moleculen wel omzetten en andere niet ?", t.a.v. de interpretatie van de evenwichtssituatie en "moleculen bewegen

nog wel, dus ze kunnen elkaar nog raken", t.a.v. het idee dat er in een evenwichtssituatie toch reacties optreden). Dergelijke uitingen achten we van belang voor het vervolg van het onderzoek.

7. Consequenties voor nieuw onderwijs

Uit de voorgaande twee paragrafen hebben we de volgende conclusies t.a.v. een tweede versie van het onderwijsmateriaal getrokken.

- We hebben het dynamische model (nog) niet afgewezen voor begin-onderwijs in chemisch evenwicht, maar we moeten situaties, waarbij twee invloeden simultaan op een evenwicht werkzaam zijn, in eerste instantie vermijden. Dit betekent dat we evenwichten bij één temperatuur beschouwen.
- We brengen het dynamische model in de leerlingentekst niet expliciet in verband met corpusculaire voorstellingen, maar gaan bij het onderzoek na of, en hoe, leerlingen spontaan corpusculaire voorstellingen bij dit model hanteren.
- We laten leerlingen in de tweede versie opnieuw eerst de omkeerbaarheid van een reactie onderzoeken. Daarbij wordt de omkering teweeggebracht door toevoegingen i.p.v. temperatuurveranderingen.

In het geval van toevoegingen is het namelijk eenvoudig in te zien dat de snelheid van de reactie, waarbij de toegevoegde stof als reactant betrokken is, toeneemt. We verwachten dat leerlingen nu wel (i.t.t. bij temperatuurveranderingen) begrijpen waarom de ene reactie (tijdelijk) sneller gaat verlopen dan de ander.

- We willen meer nadruk leggen op het kenmerk van chemische evenwichten om zich (na een "verstoring") spontaan in te stellen. Teveel leerlingen hadden, door de opzet van de eerste versie, de indruk dat een toestand van chemisch evenwicht een bijzonderheid is, die moeilijk bereikt kan worden.

We hopen dit als volgt te kunnen realiseren:

1. Niet opnieuw een met moeite verkregen "tussentoestand" centraal stellen (zoals de "paarse oplossing van 55°C"). Een dergelijke "tussentoestand" heeft bovendien als nadeel dat hierdoor gesuggereerd wordt dat de hoeveelheden van alle betrokken stoffen in de evenwichtstoestand ongeveer gelijk zullen zijn. Hackling en Garnett (1985) beweren dat veel

leerlingen dit idee over chemisch evenwicht ontwikkelen n.a.v. onderwijs over dit onderwerp.

2. Het dynamische model een belangrijke rol laten spelen bij het verkrijgen van inzicht in de stabiliteit van chemische evenwichten: de snelheden van de twee reacties *moeten* na verloop van tijd wel aan elkaar gelijk worden.
3. Meer voorbeelden (liefst praktische) van chemische evenwichten in het onderwijsmateriaal opnemen.

In de tweede versie voegen de leerlingen een kleurloze vloeistof toe aan een blauwe oplossing. Hierdoor verandert de kleur van blauw in rose. Het schema van de chemische reactie wordt meegedeeld. Vervolgens wordt een kleurloze oplossing, die één van de reactieproducten bevat, aan het rose mengsel toegevoegd. De kleur wordt nu opnieuw blauw. Dezelfde kleurveranderingen treden op als de toevoegingen herhaald worden.

Dan wordt aandacht gevraagd voor de rose oplossing die bij het eerste experiment was verkregen. Waarom verandert de kleur van deze oplossing als je een stof toevoegt die reeds aanwezig (want bij de chemische reactie ontstaan) was? Gaat die reactie pas verlopen vanaf het moment dat je deze stof toevoegt, of verliep die reactie ook al vòòr toevoeging? Hier komt de set voorwaarden waaraan voldaan moet zijn voor het verlopen van een reactie dus ter discussie: tot dusver was het zo, dat de aanwezigheid van en contact tussen reactanten tot die voorwaarden behoorden. Het zou echter strijdig met Ockhams scheermes zijn, om daar nu een voorwaarde aan toe te voegen, die betrekking heeft op de aanwezige hoeveelheden (of concentraties?) van reactanten. Dus nemen we aan dat de "terugreactie" ook voor de toevoeging al verliep. Maar deze aanname impliceert, dat er dan ook steeds (onzichtbaar kleine hoeveelheden van de) reactanten aanwezig zijn geweest: deze ontstaan immers bij de "terugreactie". Bovendien moet er dan ook steeds een reactie tussen die reactanten plaats hebben gevonden, waarbij de snelheid van de reactie "blauw rose" even groot moet zijn als die van de reactie "rose blauw". Vòòr de toevoeging waren er immers geen veranderingen waarneembaar in de rose oplossing.

Chemisch evenwicht wordt dus geïntroduceerd door erop te wijzen dat aan de set voorwaarden voor het verlopen van de "terugreactie" is voldaan, waardoor de voortdurende aanwezigheid van alle betrokken stoffen aannemelijk wordt. Simultaan hiermee

wordt de dynamische voorstelling geïntroduceerd: als alle reactanten en producten steeds aanwezig zijn, is het aannemelijk dat beide reacties steeds zullen blijven verlopen. In hoeverre bovenstaande zienswijzen ook voor leerlingen "aannemelijk" zijn, zal uit het vervolg van het onderzoek moeten blijken.

8. Conclusies en nieuwe vragen.

In het onderzoek naar een didactische structuur voor de inrichting van beginonderwijs over chemisch evenwicht heeft tot dusver het dynamische model een belangrijke plaats ingenomen. Dit is voornamelijk het gevolg van het feit dat dit model door het rijksscholenleerplan (1983) voor 4-V.W.O. is voorgeschreven en de ruime aandacht die dit model (dientengevolge) krijgt bij de introductie van het onderwerp chemisch evenwicht, in vrijwel alle door ons bestudeerde leergangen (niet alleen Nederlandse, maar ook enkele buitenlandse). Tot dusver is uit het onderzoek gebleken dat leerlingen via het door ons ontwikkelde onderwijsmateriaal tamelijk probleemloos de dynamische zienswijze adopteren, maar in problemen komen als zij de consequenties van deze zienswijze moeten hanteren. Mogelijk worden deze problemen verminderd door de opzet die voor de tweede versie van het onderwijsmateriaal is gekozen.

In een volgende cyclus (onderzoek aan de uitvoering van de tweede versie van het ontwikkelde onderwijsmateriaal conclusies constructie van een derde versie) zal meer duidelijkheid over de rol van dit model binnen een didactische structuur voor beginonderwijs over chemisch evenwicht moeten worden verkregen. Ook moet dan duidelijk worden of de leerbaarheid van het model vergroot kan worden, door dit model op corpusculaire voorstellingen te baseren.

Het dynamische model wordt gekenmerkt door een gecompliceerde deductief-wetmatige redeneerwijze. Deze redeneerwijze is typerend voor de wijze waarop wetenschappelijke kennis, *na de eigenlijke ontwikkeling ervan*, wordt ge(re-)construeerd. *Het is dan ook de vraag of een model dat gekenmerkt wordt door een dergelijke redeneerwijze geschikt is voor onderwijs, als middel bij de vorming en de ontwikkeling van een chemisch evenwichtsbegrip.* Ook Vogelesang en Van Sprang (1987) constateren een spanning tussen deductief-wetmatige redeneerwijzen en begripsvorming. Toch sluiten we niet op voorhand uit dat leerlingen kunnen worden aangesproken door gecompliceerde deductief-

wetmatige redeneringen. Met "aangesproken worden" bedoelen we dat zij zelf aan dergelijke redeneringen gaan bijdragen n.a.v. het werken met ons onderwijsmateriaal.

Indien we proberen om een alternatieve kwalitatieve introductie voor chemisch evenwicht te ontwerpen, worden we geconfronteerd met het model dat in het rijksscholenleerplan (1983) voor 5- en 6-V.W.O. wordt voorgeschreven: chemisch evenwicht als het resultaat van twee tegengestelde reacties, waarbij bij de ene de reactie-enthalpie negatief is en bij de andere de reactie-entropie positief. In een kwalitatieve beschouwing met dit model worden andere aspecten van chemisch evenwicht benadrukt dan met het dynamische model (zie ook §6). M.b.v. een enthalpie/entropiemodel kunnen bijv. wel uitspraken gedaan worden over het effect dat sommige "verstoringen" op een evenwicht hebben. In het geval van bijv. temperatuurverhoging of volumevergroting zal de reactie met entropiewinst tijdelijk de overhand hebben. Dergelijke uitspraken kunnen aan het dynamische model niet ontleend worden. We zien dus dat beide modellen elkaar aanvullen in een kwalitatieve beschouwing van chemisch evenwicht.

Toch achten we de behandeling van een enthalpie/entropiemodel niet geschikt voor 4-V.W.O. We verwachten namelijk grote problemen m.b.t. leerbaarheid en onderwijsbaarheid bij de behandeling van abstracte thermodynamische begrippen, zoals "enthalpie" en "entropie" in 4-V.W.O.

Ten aanzien van de doelstelling dat we op zoek zijn naar een structuur voor een kwalitatieve introductie van chemisch evenwicht, *die voorbereidend moet zijn op een kwantitatieve beschrijving* (zie §1), kunnen we het volgende opmerken.

In de vorige eeuw heeft men een manier ontwikkeld om vanuit een moleculair-kinetische beschouwing te komen tot een beschrijving van chemisch evenwicht m.b.v. mathematische vergelijkingen. Deze manier was gebaseerd op het opstellen van een mathematische vergelijking voor de snelheid van een reactie van de vorm:



De reactiesnelheid, s , werd beschreven met:

$$s = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \dots \quad (1)$$

De reactiesnelheid werd dus verondersteld afhankelijk te zijn van het *product* van de concentraties van de reactanten (c_A resp. c_B), ieder verheven tot de stoichiometrische coëfficiënt van de betrokken reactant, maar onafhankelijk van de concentraties van de reactieproducten C en D. (Bovendien is k een van de temperatuur afhankelijke evenredigheidsconstante.) Door chemisch evenwicht te beschouwen als een situatie waarin twee reacties met even grote snelheid verlopen, en het rechterlid van vergelijking (1) gelijk te stellen aan dat van een analoge vergelijking voor de "omgekeerde" reactie tussen C en D, kon men een vergelijking afleiden die betrekking heeft op de evenwichtstoestand. Op deze wijze werd, uitgaande van het dynamische model, een kwantitatieve beschrijving van chemisch evenwicht verkregen.

Tegen een dergelijke benadering zijn echter veel bezwaren te maken. De exponenten die in een reactiesnelheidsvergelijking voorkomen worden d.m.v. experimenteel kinetisch onderzoek bepaald. Men kan deze exponenten niet gelijkstellen aan de overeenkomstige stoichiometrische coëfficiënten uit de betrokken reactievergelijking. Voor sommige reacties blijken de experimenteel bepaalde exponenten wel overeen te komen met de stoichiometrische coëfficiënten, maar op grond van dergelijke *toevallige* overeenkomsten mogen geen algemene conclusies worden getrokken. Een ondersteuning van deze bewering vinden we bijv. bij Wright (1965) en Ludwig (1985). Daarnaast is de snelheid van een reactie soms ook afhankelijk van de concentraties van de *reactieproducten*. Dit is vooral bij omkeerbare reacties het geval. Toch blijkt het mogelijk om, op basis van een reactiesnelheidsbeschouwing, tot een kwantitatieve beschrijving van chemisch evenwicht te komen. Hiervoor is echter een gecompliceerde beschouwing nodig, waarbij men een aantal aannames doet, die betrekking hebben op het gedrag van moleculen bij omkeerbare reacties en evenwichtssituaties (zoals het principe van microscopische reversibiliteit; zie bijv. Laidler, 1987).

Men kan een kwantitatieve beschrijving van chemisch evenwicht ook baseren op een thermodynamische beschouwing. Eventueel kan daarbij worden uitgegaan van een kwalitatief enthalpie/entropiemodel. Voor een dergelijke route is echter een tamelijk uitvoerige behandeling van klassieke thermodynamica (en de hierbij benodigde wiskunde) noodzakelijk. Men kan dan afleiden (zie bijv. Atkins, 1986) dat voor een omkeerbare reactie

van het type (A) in de evenwichtssituatie geldt dat, indien A, B, C en D in de gasfase of in opgeloste toestand aanwezig zijn:

$$\left(\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \right)_{\text{ev}} = K \quad (2)$$

d.w.z. dat er bij iedere temperatuur een mathematische relatie bestaat tussen de evenwichtsconcentraties van producten en reactanten.

Hoewel een evenwichtsvergelijking zoals (2) zowel op basis van thermodynamica als van een reactiesnelheidsbeschouwing kan worden afgeleid, lijken beide afleidingen gezien de hoge theoretische moeilijkheidsgraad onaantrekkelijk voor het V.W.O. Deze worden door het rijkscholenleerplan (1983) dan ook niet voorgeschreven. Vergelijkingen als (2) zijn echter voorgeschreven voor 5- en 6-V.W.O. We kunnen ons een onderwijsopzet voorstellen waarin deze vergelijkingen worden gebaseerd op experimentele resultaten (die al dan niet door leerlingen zelf verkregen zijn) m.b.t. concentraties van stoffen in evenwichtssituaties. Voorafgaand aan het invoeren van deze vergelijkingen moeten dan een aantal kwalitatieve noties bij leerlingen zijn ontwikkeld. Hierbij gaat het bijv. om inzicht in het onderscheid tussen aflopende reactie (incl. overmaat) en chemisch evenwicht; tussen hoeveelheid stof en concentratie van die stof; tussen evenwicht in een homogeen en in een heterogeen systeem, etc.

Hiermee hebben we echter de vraag naar een didactische structuur voor een kwalitatieve introductie van chemisch evenwicht voor 4-V.W.O. nog niet beantwoord. Bij de voortzetting van dit onderzoek zullen we proberen om na te gaan:

- of het dynamische model (al dan niet corpusculair ingevuld) een rol kan spelen binnen een dergelijke structuur, en zo ja, welke;
- welke chemische begrippen nodig zijn, en op welke wijze deze bij leerlingen ontwikkeld kunnen worden, om een invoering van evenwichtsvergelijkingen zoals (2), op basis van experimentele resultaten van concentratiemetingen, voor te bereiden.

Noten

1. In zijn omschrijving van "didactische structuur" gebruikt Ten Voorde (1977) deze term o.a. in samenhang met een niveauschema voor de beschrijving van de argumentatie van leerlingen in onderwijs gesprekken. In dit opzicht wijkt onze omschrijving van didactische structuur af van die van Ten Voorde.
2. Daarnaast kan men een "dynamisch evenwicht" ook nog opvatten als een toestand waarin aan- en afvoer (bijv. van stoffen) zodanig op elkaar zijn afgestemd dat er sprake is van een stabiele situatie (het menselijk lichaam verkeert volgens deze opvatting in een toestand van dynamisch evenwicht; Thijssen, 1987). In dit verband spreekt men ook wel van een "stationaire toestand".
3. Met de formulering uit het rijkscholenleerplan wordt waarschijnlijk bedoeld: twee tegengestelde reacties, waarbij de ene onder de heersende omstandigheden gekenmerkt wordt door een negatieve waarde van de reactie-enthalpie, en de andere door een positieve waarde van de reactie-entropie. Hierbij wordt meng-entropie buiten beschouwing gelaten.

Literatuur

- Atkins, P.W. (1986) *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, 3e druk, 215-218.
- Chen, P.S. (1976) *Entertaining and Educational Chemical Demonstrations*, Camarillo: Chemical Elements Publishing Co.
- Clausius, R. (1857) *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie*, 100, 362.
- Dieten, H. van, L.O.F. Pieren, G.M. van Hoeve-Brouwer, K. Klosse, J.W. Smilde & H. Wessels (1984) *Chemie 4 V.W.O.*, Groningen: Wolters-Noordhoff.
- Groen, J., H. Hamann & J.W. Schuijl (1985) *Scheikunde voor voortgezet onderwijs deel 2V*, Zeist: NIB.
- Hackling, M.W. & P.J. Garnett (1985) Misconceptions of chemical equilibrium, *European Journal of Science Education*, 7, 2, 205-214.
- Horstmann, A.F. (1873) Theorie der Dissociation, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 170, 192-210.
- Johnstone, A.H., J.J. MacDonald & G. Webb. (1977) Chemical equilibrium and its conceptual difficulties, *Education in Chemistry*, 14, 6, 169-171.
- Keulen, H.P. van, L.F.J. van Gastel & R.H. Smit (1983) *Chemie in theorie en praktijk deel 2V*, 's Gravenhage: Nijgh & Van Ditmar.

- Laidler, K.J. (1987) *Chemical kinetics*, New York: Harper & Row, 129-131.
- Ludwig, J. (1985) Is er een verband tussen reactiesnelheid en evenwicht?, *NVON-maandblad*, 10, 4, 25-27.
- Lund, E.W. (1968) "Activated Complex"-A centenarian? (A tribute to Leopold Pfaundler), *Journal of Chemical Education*, 45, 2, 125-128.
- Mertens, R.J. (1986) *Evenwicht in Beweging* (doctoraal verslag), Utrecht: Vakgroep Chemiedidactiek.
- Mertens, R.J., J. van Driel & W.de Vos (1987) Experimenten met robalaat, *NVON-maandblad*, 12, 2/3, 68-70.
- Ministerie van Onderwijs & Wetenschappen. (1983) *Leerplan Scheikunde Rijksscholen voor V.W.O.*, 's Gravenhage.
- Pfaundler, L. (1867) Beiträge zur Chemischen Statik, *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie*, 131, 55-85.
- Reiding, J. & P.W. Franken (1985) *Chemie overal 4V*, Culemborg: Educaboek.
- Snelders, H.A.M. (1977) Dissociation, Darwinism and Entropy, *Janus*, 64, 51-67.
- Thijssen, G. (1987) Een analyse van de ontwikkeling van het begrip 'Enzym' in een leerboek voor het VWO, *Tijdschrift voor Didactiek der β -wetenschappen*, 5, 3, 214.
- Verdonk, A.H. & W.M. de Jong (1985) *Basisvorming scheikunde: pre-adviezen aan de W.R.R.*, 's Gravenhage: Staatsuitgeverij.
- Vogelezang, M.J. & H.F. Sprang (1987) Bezinning op 'verklaren' in een scheikunde-onderwijs-situatie, *Tijdschrift voor Didactiek der β -wetenschappen*, 5, 3, 216-227.
- Voorde H.H. ten. (1977) *Verwoorden en Verstaan*, 's Gravenhage: Staatsuitgeverij (proefschrift), Band I, 265.
- Vos, W. de. (1985) *Corpusculum delicti*, Utrecht: Proefschrift Rijksuniversiteit te Utrecht, 98.
- Vos, W. de. (1986a) Het belang van vakdidactisch onderzoek voor een samenhangend onderwijsbeleid, *Tijdschrift voor Didactiek der β -wetenschappen*, 4, 3, 186-196.
- Vos, W. de. (1986b) Verklaren in het Scheikunde-onderwijs, *NVON-maandblad*, 11, 8/9, 34-37.
- Williamson, A.W. (1851-1854) Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherification, *Notices of the Proceedings at the meetings of the Members of the Royal Institution*, vol. i., 90-94.

Wright, P.G. (1965) Chemical Equilibrium and the limited character of its relation to chemical kinetics, *Education in Chemistry*, 2, 14-18.