

Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique

Exemple des additions des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques

Raymond Le Goaller* maître de conférences, **Aubin Loumouamou*** étudiant en thèse de didactique des disciplines scientifiques

Deuxième partie : Les statuts du savoir**

Le savoir savant

L'ensemble des publications (environ 500) parues sur le sujet depuis Markovnikov constitue un corpus important mais assez bien délimité de résultats, appelé « **savoir savant** », dont nous avons essayé d'extraire les points les plus significatifs, faisant référence dans le domaine. Les publications sont extrêmement fouillées, parfois contradictoires, voire conflictuelles, ne prétendant nullement à la généralisation mais au contraire, présentant chacune des faits précis sur un objet de savoir bien défini, observé dans des conditions expérimentales bien déterminées, décrites avec précision dans une partie expérimentale documentée (sauf communications). Elles gardent en mémoire l'ensemble des travaux réalisés sur le sujet (bibliographie). Elles n'apportent pas de vérités atemporelles et absolues. Certaines d'entre elles ont subi « un effet de vieillissement » tel qu'elles sortent du champ de référence scientifique, par exemple les études de régiosélectivité antérieures à 1930 dont on ne sait pas si elles ont été réalisées en l'absence ou non d'initiateurs radicalaires. C'est ainsi que Kharasch [17] rapporte que son équipe, confirmant les travaux de Lucas [54] observe que l'addition de HBr sur le pent-2-ène obtenu à partir du 3-bromopentane conduit à 98 % au même 3-bromopentane dans CCl_4 et à 78 % dans l'acide acétique, alors que Sherril [55] obtient 95 % (en l'absence de solvant) et 85 % (dans l'acide acétique) de 2-bromopentane en utilisant du pent-2-ène obtenu à partir du 2-bromopentane. Ces résultats ont suggéré l'idée d'un phénomène que quelques années plus tard on aurait pu appeler « mémoire du carbone », mais qui se réduit sans doute à un effet de milieu. Les travaux

niant l'effet « peroxyde » dans les années 1931-1938, ont également rapidement disparu des références plausibles. Il arrive que les attributions de structure restent incertaines faute de techniques performantes. L'interprétation peut dépendre du temps historique et certaines observations ne peuvent être expliquées immédiatement, par exemple celles de Maas (1925) et celles de Mayo (1940) concernant les réactions dans les solvants apolaires qui, rapidement « démodées », ne seront expliquées et reconsidérées que vers les années 1980. Il est probable que les carbocations complexés de Hammond et de Fahey ne pourraient plus être utilisés aujourd'hui pour expliquer à la fois les réactions dans l'acide acétique et dans le pentane. L'historique permet de retrouver les grandes idées qui ont fait avancer la discipline : la théorie électrique des réactions chimiques des années 30, les effets de solvants des années 60 et, plus près de nous, l'importance de la complexation et des interactions faibles entre espèces prenant en compte la « sociologie moléculaire ». Les faits expérimentaux étudiés ne constituent pas un continuum et se présentent en réalité comme des pièces d'un puzzle fournissant de cette partie de la chimie une perception globale, un peu confuse, syncrétique au sens du savoir syncrétique de l'enfant. Ce savoir savant est discontinu, laisse l'impression de non terminé et révèle encore un potentiel d'exploration. Peut-on même le qualifier de « savant », puisqu'il n'autorise pas l'élaboration d'une théorie applicable dans un large domaine ? Il ne permet pas à ce jour, de répondre à la question : quel est le mécanisme des additions électrophiles des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques ? Il est néanmoins « savant » au sens académique du terme, c'est-à-dire : produit dans les laboratoires et communiqué aux sociétés savantes. Les recherches effectuées depuis vingt ans démontrent que la réaction n'est pas réductible à un seul mécanisme, qui dépend notablement des conditions opératoires.

* Laboratoire de pédagogie universitaire et de didactique de la chimie, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.43.74. Fax : 04.76.51.43.82.

** La 1re partie : Le savoir scientifique, a été publiée dans le numéro de mars 1997 de *L'Actualité Chimique*, p. 12-18.

« Je ne doute point », écrivait Markovnikov en 1870 [11], que, quand nous serons en état de changer à volonté l'influence des conditions, nous posséderons aussi le moyen de diriger la réaction dans un sens déterminé ».

La science commence peut-être à les distinguer, mais il faut ajouter que pour mieux les masquer, plusieurs mécanismes peuvent intervenir simultanément, ce qui explique assez bien que les études cinétiques donnent rarement une réponse simple et facilement interprétable. On peut noter un fort effet de solvant, qui rend difficile et hasardeuse la comparaison des résultats obtenus sans solvant à ceux obtenus dans les hydrocarbures. Peut-on tirer des conclusions légitimes du fait que le 1-phénylpropène, dans des conditions non précisées, fixe l'atome de brome en α du cycle alors que le 1-phényl,2-méthylpropène, en l'absence de solvant, le fixe en β ? De même, les résultats stéréochimiques semblent, pour l'instant, résulter du pur hasard : certains substrats donnent en solution une addition *trans* pure (acides, esters et cétones α - β éthyléniques, cycloalcènes et alcènes conjugués), d'autres donnent une addition *syn* (alcènes aromatiques, composés cycliques ou polycycliques contraints), mais le solvant et la température peuvent jouer un rôle déterminant comme l'a montré Fahey dans le cas du 1,2-diméthylcyclohexène, sans que rien ne permette (actuellement) de rationaliser ces résultats.

De ce fait, tel qu'il se présente, le savoir savant est manifestement inenseignable. Il faut d'ailleurs noter qu'il n'est pas élaboré dans ce but (aucune publication en tout cas ne signale cet objectif) : il est établi dans une situation a-didactique.

Comment dès lors envisager sa communication à des fins de formation ? Sommes nous condamnés à enseigner l'enseignable ? C'est la problématique de la transposition didactique.

Le savoir enseigné

Le savoir enseigné, assez bien identifié par l'ensemble des livres d'enseignement et les programmes aux concours des grandes écoles, reprend, dans une version extrêmement simplifiée, des objets de savoir précis : la réaction d'un halogénure d'hydrogène sur un composé comportant une double liaison est une réaction d'addition électrophile, elle est régiosélective et non stéréospécifique. La régiosélectivité est prédite par la règle de Markovnikov et expliquée à l'aide du principe de Hammond, par la formation intermédiaire du carbocation correspondant le plus stable, dont la planéité conduit à postuler la non-stéréospécificité de la réaction, à l'inverse de la réaction d'halogénéation. A l'appui de ce mécanisme, Ingold [56] a introduit en 1953, l'exemple *anti*-Markovnikov de l'addition de HBr au trifluoropropène, fréquemment utilisé par la suite pour montrer la pertinence et la force de ce raisonnement : le sens de l'addition est bien corrélée à la stabilité du carbocation, donc il y a formation du carbocation. A notre connaissance, ce savoir enseigné a peu évolué depuis 1950, époque à laquelle il intégrait bien l'essentiel des savoirs et des idées du monde savant. La proposition de Ingold a rapidement et fortement marqué l'enseignement : tous les ouvrages, par la suite, utilisent la même séquence consistant à énoncer la règle de

Markovnikov, justifiée par celle du carbocation le plus stable. Il en résulte un modèle simple, logique et convaincant, ce qui lui attribue une qualité pédagogique certaine :

addition du proton \rightarrow carbocation le plus stable \rightarrow régiosélectivité et non stéréospécificité.

Son application se limite à l'addition sur un alcène simple. Si le substrat possède d'autres fonctions, notées Z, Isenberg et Grdinic [63] ont édicté des règles permettant de prévoir leur influence sur la stabilité du carbocation : si Z est électrodonneur, il stabilise le carbocation en α , s'il est électroaccepteur, le carbocation en β est le plus stable. Il s'agit d'une technique pédagogique efficace, mais qui ne décrit pas le comportement chimique de ces fonctions : leur éventuelle interaction avec HX n'est jamais considérée. Les exemples de CF_3 et CCl_3 montrent que l'argument n'est pas pertinent [4].

Par la suite, certains auteurs ont bien signalé l'existence d'exemples de réactions stéréospécifiques justifiées à l'aide des carbocations complexés, mais selon une enquête récente [57], il ne semble pas que cela soit réellement enseigné : cette information supplémentaire - hors modèle - apporte manifestement une difficulté pédagogique telle, quelle ne s'est pas généralisée. La possibilité de mécanisme moléculaire n'est pas signalée, l'influence des conditions réactionnelles (hormis la présence éventuelle de peroxydes expliquant l'effet Kharasch) non abordée : les effets de solvants pourtant introduits dans l'étude des substitutions nucléophiles et des éliminations, ne sont pas considérés. Contrairement aux publications savantes, le discours pédagogique ne considère pas l'historique du concept, les débats qui lui ont donné naissance (sauf Markovnikov évidemment) et occulte les résultats scientifiques qui ne s'adaptent pas bien au modèle enseigné (par ex. les travaux de Maas vers 1920, ceux de Mayo vers 1940, ou ceux de Seergéev vers 1980).

Enseigner les additions des HX sur alcènes ne consiste donc ni à transmettre le savoir savant, ni à décrire les raisonnements suivis par les spécialistes de la discipline. Quel est donc le réel enjeu d'une séquence qui ne respecte pas le principe de vigilance épistémologique [58, p. 41] ?

L'évaluation

L'évaluation du savoir prend en compte les transformations que l'enseignement a provoqué chez l'étudiant et son analyse peut fournir des informations sur les objectifs réels de l'enseignement. A l'université, le cloisonnement des enseignements rend impossible les sujets de synthèse et les questions posées sont nécessairement des exercices de simple application, concernant en fait les problèmes de stabilité du carbocation intermédiaire. Les concours d'entrée aux grandes écoles ainsi que ceux du Capes et de l'agrégation pourraient autoriser des sujets de synthèse. L'examen (peut-être non exhaustif) des sujets de chimie présentés aux concours des grandes écoles depuis 1975 nous a permis de relever 24 questions sur le sujet, limitées à l'addition des halogénures d'hydrogène à l'exclusion des autres réactifs habituels : H_2O , ICl , X_2 , H_2SO_4 , etc. Elles reviennent toutes à prévoir le produit obtenu par addition d'un HX sur un composé porteur d'une double liaison en se basant unique-

ment sur des considérations structurales, en dehors de toute description expérimentale hormis la présence ou non de peroxydes. Les substrats concernés sont : le propène (8 fois), le *n*-butène (2 fois) ou *n*-pentène (2 fois), divers alcènes substitués de façon dissymétrique afin de faire apparaître un nombre d'atomes d'hydrogène différent sur chaque carbone (5 fois), un effet Kharasch concernant HCl et le propène, 2 exemples de doubles liaisons conjuguées (1-phényl-propène + HI et $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + \text{HBr}$), un exemple dans lequel le substrat comporte le même nombre d'atomes d'hydrogène sur les 2 carbones ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) et 2 autres comportant dans la même molécule une fonction alcool et une double liaison ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ pour lequel le contexte indique manifestement que HBr ne « doit » réagir que sur l'alcool primaire en ignorant la double liaison, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ pour lequel HBr en présence de peroxydes ne « doit » réagir que sur la double liaison à l'exclusion de l'alcool tertiaire. Dans la plupart des cas, on peut supposer qu'il s'agit de situations non réelles, fictives, inventées pour vérifier un savoir bien précis, conforme au savoir enseigné. Il semble clair que l'évaluateur veut vérifier l'apprentissage de la régiosélectivité et sa justification classique par étude de la stabilité du carbocation : c'est sans doute là le véritable enjeu de cet enseignement.

Dans dix-neuf cas sur vingt-quatre, ce sont des exercices simples, dans 5 autres ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), les problèmes sont plus délicats et nécessitent une réflexion à plusieurs variables, soit parce que l'étude de la stabilité du carbocation résulte de l'analyse de plusieurs critères, soit parce que les molécules peuvent présenter plusieurs sites d'interaction avec HX. Les questions concernant la stéréosélectivité ne sont posées que deux fois et les réponses considérées comme justes (non-stéréosélectivité) sont manifestement celles qui semblent inexactes au regard du savoir savant, qui perd donc ici son statut de savoir de référence : l'application du modèle prime sur le savoir scientifique.

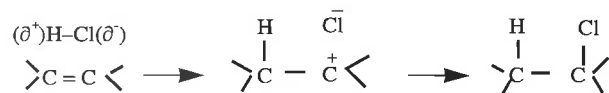
La consultation des sujets de Capes et d'agrégation, montre que ce sujet y est rarement abordé (trois fois au cours de ces quinze dernières années) et, au cas échéant, au même niveau qu'à bac + 2 : il est donc considéré comme un sujet de premier cycle.

Les caractéristiques de la transposition didactique

La comparaison du savoir enseigné avec le savoir savant permet d'identifier les modifications apportées à ce dernier pour le transformer en objet d'enseignement. La transposition didactique [59] s'accompagne nécessairement d'une transformation des faits : il est impossible de résumer en quelques lignes (et en une ou deux heures) les quelques cinquante publications qui peuvent faire autorité en la matière, même si nombre d'entre elles sont considérées comme obsolètes. A l'évidence, elle implique une forte simplification conceptuelle au point de faire abstraction de la majorité des problèmes étudiés par les chercheurs, notamment les problèmes de stéréosélectivité, les études cinétiques, les effets de solvants, les mécanismes moléculaires, les complexations mises en jeu, etc., qui sont à la base de l'élaboration des

mécanismes proposés. Elle débouche de ce fait sur des affirmations dogmatiques, incomplètes et quelquefois inexactes : le savoir qui s'enseigne est incontestablement très différent de celui qui se fait.

Cette simplification s'accompagne inévitablement d'une perte de scientificité, puisqu'elle revient à cacher que des problèmes restent pour l'instant non résolus ou insuffisamment clairs. Elle induit ce que les didacticiens appellent un « glissement métacognitif » [61] consistant, dans ce cas, à confondre la réalité avec une justification modélisatrice proposée initialement par Ingold [1] dans un article intitulé « *Principles of an electronic theory of organic reactions* » qui disait simplement : « *The hydrogen halides are classified as electrophilic, the proton being the reactive center, e.g. $(\delta^+)H \rightarrow Cl(\delta^-)$. Their addition to olefins, like the additions of halogens themselves, are considered to be initiated by the binding of the positive atom* ».



Par la suite, la mise en texte du savoir à enseigner a consisté à énoncer des règles [63] pour identifier le carbocation le plus stable. Cette façon de procéder permet de généraliser à toutes conditions réactionnelles et à tout produit porteur d'une double liaison, les observations réalisées dans des conditions bien particulières et parfois très « pointues » de température, catalyseurs, solvants, pression etc. sur des produits bien particuliers, choisis en fonction de critères qui échappent à l'enseignement, tels que leur accessibilité ou la facilité d'analyse des produits obtenus (par exemple tous les produits ne se prêtent pas à l'identification d'une *trans* ou d'une *syn* addition : les raisons pour lesquelles un chercheur a choisi un problème, un substrat, des conditions réactionnelles précises ne sont pas souvent transférables à l'enseignement). Or, les résultats dépendent de très faibles variations de ces conditions. Ce dérapage conduit à une sorte de fiction didactique tendant à considérer comme identiques des phénomènes très différents. L'exemple de l'addition *anti*-Markovnikov sur le 1,1,1-trifluoropropène en est une bonne illustration : le carbocation envisagé n'est manifestement pas un intermédiaire raisonnable et les conditions réactionnelles, oubliées au cours de la transposition, ont même servi de base à la critique du mécanisme proposé et de point de départ à la recherche d'une autre explication qui aboutira vingt ans plus tard et qui reste pour l'instant la dernière référence scientifique. L'addition de HBr sur le styrène [27] est un autre bon exemple de l'importance des conditions réactionnelles (*vide supra*). En milieu polaire, cette réaction met en jeu des interactions très différentes de celles de l'addition de HBr sur un acide (ou une amine) éthylénique et, bien que donnant la même orientation, il est certain qu'elle procède de façon distincte de celle du méthanol ou d'un thiol en milieu apolaire. Ignorant les résultats en désaccord avec le modèle sélectionné, le savoir enseigné présente ces faits de façon syncrétique au sens de fusion de plusieurs doctrines apparemment inconciliables (alors que le savoir savant est syncrétique au sens de ce qui est imaginé ou perçu globalement à partir de quelques exemples clairs et précis) [64].

Les raisons de cette situation, également observée dans d'autres disciplines [60] sont certainement nombreuses. Le passage d'une problématique de recherche (a-didactique) à une problématique d'enseignement (didactique, c'est-à-dire avec intention d'enseigner) nécessite incontestablement une autre présentation des faits, une autre logique, tenant compte de nombreuses contraintes : temps, volume, possibilité d'évaluation significative des changements survenus chez les étudiants, progression pédagogique intégrant leur capacité à utiliser l'argumentaire scientifique. Ces contraintes aboutissent nécessairement à un cloisonnement des savoirs : les mécanismes sont étudiés en chimie organique, les équilibres en thermodynamique, la cinétique dans un autre chapitre, un autre module, peut-être une autre année. L'enseignement des additions électrophiles s'inscrit, lui, dans le cadre de l'étude des mécanismes en chimie organique et, de ce fait, les arguments utilisés résultent de la seule analyse structurale du problème : la possible interaction double liaison $C=C \rightarrow HX$ s'étudie sur un alcène simple et est facilement formalisée par le classique jeu de flèches baptisé « mécanisme » qui désigne bien « l'objet d'enseignement » sur lequel l'enseignant veut attirer l'attention de l'étudiant et constitue une image mentale prégnante.

La désynchronisation du savoir [59, p. 195], c'est-à-dire la séparation du concept à enseigner, des conditions qui lui ont donné naissance pour l'enseigner dans un champ conceptuel limité est une nécessité. Elle aboutit à la décontextualisation et au cloisonnement qui sont donc des contraintes didactiques incontournables. Le paradoxe est que, plus le message est isolé de son contexte, déshabillé, débarrassé de sa gangue conceptuelle, afin de le faire apparaître plus pur et plus clair, convaincant, logique et facilement mémorisable, plus il risque d'induire - en oubliant les conditions expérimentales par exemple - le glissement métacognitif, pouvant conduire de façon apparemment logique à des conclusions incorrectes.

Dans cet exemple, l'enseignement désigne efficacement l'objet de savoir à acquérir (addition électrophile), mais induit des inexactitudes en laissant penser, par exemple, que la règle du carbocation s'applique dans tout milieu, que la réaction est nécessairement non stéréospécifique et que la cinétique doit être d'ordre 2. N'indiquant pas les limites du domaine d'utilisation du concept ni même leur existence, il s'avère incapable de montrer les raisonnements typiques du monde savant qui, à l'inverse du monde enseignant, part d'observations expérimentales et tente de les interpréter en faisant la synthèse de toutes les données. Le cloisonnement de l'enseignement porte manifestement une forte responsabilité dans cet état de choses, le décloisonnement étant habituellement (et sans doute abusivement) laissé à la charge de l'étudiant. L'actuelle tendance à la « modularisation » de l'enseignement est sans doute un facteur aggravant, en chimie organique, science carrefour, plus peut-être que dans d'autres domaines.

Le risque est donc grand de donner une fausse idée de la science : l'étudiant est en effet conduit à penser qu'elle a réponse à tout de façon simple, qu'il ne subsiste aucun problème et qu'une simple relation monocausale permet une prédictibilité parfaite : la route est parfaitement lisse et droite, la

visibilité excellente. De ce fait, le processus même du raisonnement demandé à l'étudiant est totalement différent de celui du raisonnement du scientifique. Celui de l'étudiant repose sur un modèle théorique simple, linéaire et monocausal (habituellement les substrats proposés ne présentent qu'un site réactif et au cas échéant, le modèle proposé apprend à ne pas considérer les autres) ; il aboutit à une certitude. Celui du scientifique est complexe, polycasual, nécessite l'intégration d'informations provenant de divers champs scientifiques et aboutit à une proposition d'une hypothèse dont il sait que le sort habituel est la falsification. Il doit choisir un problème à résoudre (par ex. régiosélectivité ou stéréospécificité), les conditions opératoires, les substrats susceptibles de permettre une réponse à la question, il doit analyser les aspects structuraux, cinétiques, thermodynamiques, spectrographiques du problème (qui peuvent d'ailleurs apporter des informations apparemment contradictoires) :

Choix du problème \rightarrow Analyse des conditions permettant une réponse éventuelle \rightarrow Résultats \rightarrow Analyse des résultats \rightarrow Conclusions

L'écart entre les deux processus conduit à se poser la question de la pertinence de l'enseignement du concept et celle de ses objectifs. Jusqu'à quel point l'enseignement peut-il être en désaccord avec le savoir savant ? Quelle est la question centrale que l'on veut aborder par cet enseignement ? Modifie-t-il réellement les savoirs des étudiants et leur façon d'apprendre ? Peut-on concevoir un autre discours autorisant, dans le respect des contraintes habituelles de l'enseignement, un message plus proche du savoir académique et plus fidèle aux raisonnements des experts ?

Le savoir enseignable

Il est possible d'extraire du champ de connaissance considéré quelques concepts émergeant de façon suffisamment nette pour constituer un « **savoir enseignable** », c'est-à-dire explicable avec méthode, autorisant l'apprentissage de faits et de raisonnements caractéristiques de la discipline, dans le respect des connaissances fournies par le savoir de référence. Il doit en outre, nous semble-t-il, être compatible avec une évaluation objective permettant d'apprécier les changements provoqués chez l'étudiant, c'est-à-dire l'évolution de ses savoirs et de ses capacités.

En l'occurrence, il est possible de proposer (à titre d'exemple et de façon non exhaustive) la prise en compte des observables et les raisonnements sur lesquels s'appuient habituellement les chimistes.

Les observables

- Dans la très grande majorité des cas (sauf en phase gazeuse à haute température), nous avons vu que les réactions sont d'ordre élevé (souvent 2 ou 3) par rapport à HX.

- Les réactions montrent un effet de milieu très important allant jusqu'à un changement d'orientation dans les hydrocarbures par rapport aux solvants polaires.

- Les énergies d'activations sont élevées en phase gazeuse haute température et en milieu liquide polaire, et faibles, voire négatives, en phase gazeuse basse température, en milieu apolaire et en phase solide.

– Les réactions sont habituellement stéréosélectives, quelquefois stéréospécifiques, mais de façon imprévisible.

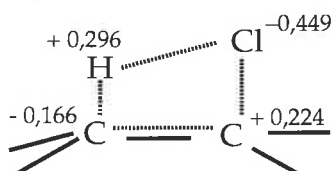
– En milieu polaire, les réactions sur les alcènes suivent la règle de Markovnikov, mais en milieu peu ou pas polaire, il est possible de modifier leur régiosélectivité.

Les raisonnements typiques résultants

Il apparaît manifestement nécessaire de distinguer plusieurs conditions réactionnelles :

En phase gazeuse

– A haute température : la réaction d'addition, considérée comme la réaction inverse de la réaction d'élimination, a été étudiée par Benson [43] entre 1960 et 70. Elle est d'ordre 2, l'énergie d'activation est très élevée et par conséquent la vitesse très faible à basse température et la réaction très déplacée vers l'élimination à haute température. Un intermédiaire asymétrique à 4 centres semble accepté [53].



– A basse température : [47] et autant que possible sous fortes pressions, la réaction est moléculaire et intervient entre un dimère de l'acide et une molécule d'alcène : la réaction est rapide, l'énergie d'activation faible, l'ordre par rapport à HCl égal à 2 permet de supposer un dimère de l'acide, ce qui est cohérent avec les données cinétiques et l'influence de la pression.

En solution

– Dans les solvants polaires, la réaction se caractérise par des fortes énergies d'activations, une stéréosélectivité réelle mais imprévisible. Elle suit la règle de Markovnikov. Les résultats sont en accord avec la formation d'un ion complexe de molécularité variable. De tels complexes ne sont évidemment pas justifiables dans les solvants apolaires.

– Dans les solvants apolaires, elle présente à peu près les mêmes caractéristiques qu'en phase gazeuse à basse température : énergies d'activations faibles ou négatives, vitesse surprenante, en accord avec la formation de complexes moléculaires, dont la nature, fonction du caractère donneur du solvant, de la concentration et de la température, détermine l'orientation de la réaction.

En phase solide

– En phase solide et à basse température, une seule publication nous est facilement accessible (les autres sont en russe dans des revues russes) qui montre que la réaction est possible et interprétable par les mêmes arguments que dans les solvants apolaires à basse température.

Les « objets de savoir » concernant les résultats eux mêmes sont en nombre limité : la réaction d'un halogénure d'hydrogène sur un composé comportant une double liaison est une réaction d'addition, elle est régiosélective, elle est

stéréospécifique ou stéréosélective. La bonne compréhension de ces résultats, par contre, fait appel à toute une panoplie de concepts qu'il faut aller puiser dans des domaines variés : propriétés moléculaires, influence du solvant, complexations, cinétique chimique, thermodynamique etc. ce qui peut autoriser le décloisonnement des savoirs.

Tentative de transposition alternative

On peut faire l'hypothèse que certains des faits évoqués ci-dessus sont réellement enseignables moyennant une transposition adaptée à des finalités précises et comportant des enjeux didactiques déclarés. Nous avons mis en place les conditions d'une recherche - action conduite simultanément à Grenoble par le professeur M. Barelle dans un module de licence, et à l'université Caddi Ayyad de Marrakech, par les professeurs M.A. Chlyeh et A. Alagui en première année de deug chimie-biologie (équivalent deug B). Nous les remercions de leur aimable contribution. Les enjeux retenus sont les suivants :

– Respecter une meilleure vigilance épistémologique : depuis 1960 des faits nouveaux et importants sont apparus notamment l'effet de solvant et les additions moléculaires dans les hydrocarbures. Ils permettent d'exploiter les conséquences des observations cinétiques : énergies d'activation, ordre élevé par rapport à l'halogénure d'hydrogène, mécanisme moléculaire. Leur transfert dans le savoir enseigné semble nécessaire.

– Amener les étudiants à comprendre les problèmes actuellement étudiés dans le domaine. Le titre même de la référence [3] : « Stepwise electrophilic addition. Some novel synthetic ramifications of an old concept » montre bien que le sujet a une actualité et un avenir.

– Contribuer à la formation à la démarche scientifique des étudiants par le décloisonnement des savoirs et la préconisation d'une attitude de résolution de problèmes.

L'identification de ces enjeux définit la nature de cet enseignement qui insistera sur les faits suivants : la réaction d'un halogénure d'hydrogène sur un composé éthylénique est une réaction d'addition dont les caractéristiques peuvent être très différentes selon le milieu : dans un solvant polaire et ionisant tel que l'acide acétique, les observations sont en accord avec un intermédiaire de type carbocation complexé et dans un solvant apolaire tel que le pentane (ou à l'état gazeux et à basse température) ; elles suggèrent un mécanisme moléculaire (moins « onéreux » dans ces conditions) entre espèces complexées. Dans le cas de substrats polyfonctionnels, il est nécessaire de considérer toutes les espèces @présentes à la suite des différents équilibres qui peuvent s'établir. Bien évidemment « l'appât didactique » définitif, fruit de leur créativité, appartient aux professeurs eux mêmes, seuls responsables devant leurs étudiants. La démarche rencontre de nombreux obstacles, notamment la représentation des intermédiaires (le carbocationoïde et les complexes moléculaires), l'analyse des espèces présentes dans le milieu et surtout l'évaluation future des étudiants dans des concours externes (le capes par exemple) où les questions seront, très logiquement, posées dans le registre classique, et nécessairement différentes. Les problèmes d'évaluation, impliquant le respect du contrat didactique,

peuvent constituer un frein à la novation pédagogique. Que le lecteur ne se trompe pas : l'outil ainsi expérimenté n'est pas a priori meilleur mais simplement différent de celui traditionnellement utilisé et susceptible de montrer une autre face de la chimie, par le jeu d'une transposition différente du savoir, conduisant à d'autres savoirs acquis et capacités, évalués autrement. Nous publierons plus tard les conclusions auxquelles cette expérience nous aura conduit et qui nous permettront peut-être de préciser les caractéristiques de « l'enseignant ».

Il est clair notamment que cette approche ne peut concerner, pour l'instant, les classes préparatoires aux grandes écoles, pour lesquelles le savoir à enseigner est bien décrit, ce qui fige également la nature de l'évaluation.

Conclusion

Ce travail a été réalisé dans le but de tenter une analyse didactique des phénomènes mis en jeu au cours du transfert de l'information scientifique de la sphère savante à la sphère pédagogique, y compris celle de l'étude du savoir acquis par l'étudiant sur lequel nous reviendrons par ailleurs. Elle nous a permis de faire le point sur le savoir de référence qui présente des caractéristiques très différentes du savoir savant dans d'autres domaines (la physique ou les mathématiques, par exemple). Il s'agit d'une somme d'observations particulières, discontinues, ne permettant pas l'élaboration d'une théorie simple, mais laissant transparaître confusément suffisamment de points de clarté pour constater que le modèle actuellement enseigné ne correspond pas aux connaissances accumulées : pour l'instant, la science ne peut tout expliquer des phénomènes observés, mais elle peut dire que ce qui est enseigné ne traduit pas correctement ses observations. Nous avons essayé d'identifier les transformations impliquées par ce transfert et dégagé du savoir savant quelques informations qui nous apparaissent enseignables et que nous allons tester dans une recherche - action actuellement en cours et mettant en jeu une approche différente.

« Sciences physiques telles qu'on les enseigne... et telles qu'elles se font : un divorce nécessaire ? » tel était le titre d'un article de B. Wolff [61]. Notre étude de cas montre à l'évidence qu'en ce qui concerne ce chapitre de la chimie organique, la réponse est affirmative. Manifestement une grande partie du savoir savant ne nous semble pas se prêter à l'enseignement. Pour autant, la nécessaire transposition didactique doit, à notre avis, sauvegarder, sous peine d'apparaître archaïque, la référence aux idées actuellement débattues par les spécialistes, peut-être parce que le pouvoir formateur du discours doit plus aux raisonnements typiques des chimistes qu'à la connaissance des résultats eux mêmes, trop dépendants des conditions réactionnelles.

Une réflexion sur le processus transpositif permettant l'utilisation des savoirs à des fins de formation, nous semble donc nécessaire et peut donner lieu à de nombreuses études dans le domaine de la chimie organique. Ce processus implique non seulement une simplification des faits, mais encore une sélection des résultats à la fois probants et exploitables au niveau considéré, une présentation adaptée aux objectifs et enjeux alloués à l'enseignement et à la façon

dont l'évaluation est envisagée. Dans le travail en cours, nous privilégions l'hypothèse (pouvant constituer un obstacle pédagogique) que le plus important n'est pas de savoir quel produit on va obtenir, mais de comprendre pourquoi on l'a obtenu dans telles conditions : en chimie organique, le modèle a souvent un caractère plus explicatif que prédictif. Nous pensons également qu'il est nécessaire de favoriser le décloisonnement des savoirs : les mécanismes réactionnels sont déduits de raisonnements complexes nécessitant des informations provenant de plusieurs champs disciplinaires et ce fait même doit transparaître dans la formation du scientifique. La difficulté trouve son origine dans la double nécessité de désynchronisation du savoir permettant d'isoler un concept pour l'exposer clairement et de sa réinsertion dans un réseau de problématiques : la résolution d'un problème de chimie organique fait souvent appel à des informations d'origines variées dont il faut faire la synthèse. La transposition doit en outre insister sur les problèmes de langage qui semblent à l'origine de quelques difficultés et mauvaises compréhensions. L'étude du « savoir acquis » par les étudiants, montre en effet qu'ils accentuent encore la sursimplification qui leur est proposée et que des réponses « apparemment justes » peuvent résulter de raisonnements faux au regard du savoir enseigné lui même.

Nous remercions vivement le professeur M.A. Chlyeh de la lecture de ce manuscrit et des pertinentes observations qui ont contribué à l'enrichir.

Références

- [1] R. Robinson, *Outline of an electrochemical (electronic) theory of the course of organic reactions*, The Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, 1932 ; C. K. Ingold, *Chem. Rev.*, 1934, 15, p. 225.
- [2] F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.*, 1940, 27, p. 351.
- [3] Cité par W. A. Smit, R. Caple, I.P. Smolia kova, *Chem. Rev.*, 1994, 94, p. 2359.
- [4] R. Le Goaller, A. N. Loumamou, *Bull. Un. phys.*, 1996, 90, 785, p.27.
- [5] A. L. Henne, S. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, p. 3369.
- [6] P. C. Myrhe, G. D. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, p. 7596.
- [7] V. Markovnikov : *Ann. Der Chem.*, 1870, 153, p. 228.
- [8] L. Henry, *C.R.Acad. Sc.*, 1874, 79, p. 1203 ; 1875, 82, p. 1266 et 1390 ; 1902, 134, p. 1070.
- [9] J. R. Shelton, L. H. Lee : *J. Org. Chem.*, 1958, 23, p. 1876 et 1959, 24, p. 1271.
- [10] E. Reboul, *C.R. Acad. Sc.*, 1872, 74, p. 614 et 1873, 76, p.1270.
- [11] V. Markovnikov, *C.R. Acad. Sc.*, 1875, 81, p. 668 et 728.
- [12] S. H. Bayles, S. H. Nickelson, *J. Chem. Soc.*, 1922, 121, p. 2137.
- [13] J. Smidt, *Liebigs Annalen*, 1891, 267, p. 300.
- [14] Wiscilenius et Talbot, *Annalen*, 1900, 313, p. 231.
- [15] W. G. Young, R. T.Dillon, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, p. 2528.
- [16] O. Maas, C. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, p. 2664 ; O. Maas, C. Sivert, *J. Am. Chem.*, 1925, 47, p. 2883 ; C.H. Holder et O. Maas, *Can. J. Research*, 1938, 16b, p. 453.
- [17] M. S. Kharasch, *J. Chem. Educ.*, 1931, p. 1703.
- [18] M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 2468.
- [19] Sherril, Mayer, Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, p. 928 ; Linstead, Rydon *et al*, *Nature*, 1933, 132, p. 643 ; *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 568.
- [20] D. H. Hey, W. O. Waters, *Chem. Rev.*, 1937, 21, p. 169.
- [21] F. C. Whitmore, F. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, p. 5020 ; G. C. Ecke, N. C. Cook, F. C. Whitmore, *ibid* 1950, 72,

- p. 1511.
- [22] S. F. O'Connor, L. H. Baldinger, R. R. Vogt, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, p. 1454 ; G. F. Hennion, C. F. Irwin, *ibid*, **1941**, *63*, p. 860.
- [23] G. B. Kistiakovski, G. H. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, p. 165.
- [24] F. R. Mayo, J. J. Katz, *ibid*, **1947**, *69*, p. 1339.
- [25] F. R. Mayo, M. G. Savoy, *ibid*, **1947**, *69*, p. 1348.
- [26] C. Walling, M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *ibid*, **1939**, *61*, p. 1711.
- [27] C. Walling, M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *ibid*, **1939**, *61*, p. 2693.
- [28] Van Coillie, *BSC Belge*, **1933**, *42*, p. 419 ; J. H. Mac Gregor, C. Pugh, *J. Chem. Soc.*, **1945**, p. 535 ; R. Stewart, R. M. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *69*, p. 713 ; C. L. Stevens, *ibid*, **1948**, *70*, p. 165 ; H. J. Lucas, A. N. Prater, *ibid*, **1937**, *59*, p. 1682 ; M. L. Sherril, E. S. Matlack, *ibid*, **1937**, *59*, p. 2134.
- [29] R. H. Hall, R. G. Pyke, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 1488.
- [30] P. C. Myhre, G. D., Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, p. 7595.
- [31] H. Bodot, J. Julien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, p. 1488.
- [32] W. R. Vaughan, R. L. Craven, R. Q. Little Jr, A. C. Schoenthaler, *ibid*, **1955**, *77*, p. 1694 ; W. R. Vaughan, R. Caple, *ibid*, **1964**, *86*, p. 4928.
- [33] C. K. Dien, R. E. Lutz, *ibid*, **1956**, *78*, p. 1987 ; A. I. Kosack, H. M. Leyland, *J. Org. Chem.*, **1956**, *21*, p. 733 ; C. Armstong, J. A. Blair, J. Homer, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1969**, p. 1030.
- [34] G. S. Hammond, T. D. Nevitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, p. 4121 ; G. S. Hammond, C. H. Collins, *ibid*, **1960**, *82*, p. 4323.
- [35] M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, p. 2245 et 2248.
- [36] M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, *Ang. Chem. int. ed.*, **1964**, *3* (4), p. 245.
- [37] R. C. Fahey, M. W. Monahan, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1967**, p. 936.
- [38] R. C. Fahey, C. A. McPherson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 3865.
- [39] R. C. Fahey, M. W. Monahan, C. A. McPherson, *ibid*, **1970**, *92*, p. 2810 ; R. C. Fahey, M. W. Monahan, *J. Am. Chem. Soc.* ; **1970**, *92*, p. 2816.
- [40] R. C. Fahey, C. Allen McPherson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 2445.
- [41] Y. Pocker, K. D. Stevens, *ibid*, **1969**, *91*, p. 4205, et réf. cit.
- [42] T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, *2*, p. 152.
- [43] S. W. Benson, A. N. Bose, *J. Chem. phys.*, **1963**, *39*, p. 3463 ; **1962**, *37*, p. 1081 et 2935.
- [44] J. N. Marx, *Tett. Letters*, **1971**, p. 4957 et **1970**, p. 3517.
- [45] A. Maccoll, *Chem. Rev.*, **1969**, *69*, p. 33 ; E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, p. 2903 ; W. Egger, S.W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, p. 1933.
- [46] P. J. Gorton, R. Walsch, *J. C. S. Chem. Soc.*, **1972**, p. 782.
- [47] M. J. Haugh, D. R. Dalton, *Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, p. 5674.
- [48] D. L. King, D. A. Dixon, D. A. Herschbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, p. 3328.
- [49] G. B. Sergéev, N. F. Stepanov, I. A. Leeson, V. V. Smirnov, V. I. Pupyshev, L. A. Tyurina, M.N. Mashyanov, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, n°16, p. 2589.
- [50] G. B. Sergéev, V. V. Smirnov, T. N. Rostovshchikova, *Russ. Chem. Rev.*, **1983**, *52* (3), p. 259.
- [51] G. B. Sergéev, V. V. Smirnov, T. N. Rostovshchikova, N. V. Komissarova, Ye. V. Indoleva, *Tetrahedron*, **1987**, *43*, n° 24, p. 5853.
- [52] A. Sherman, O. Quimby, R. O. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **1936**, *4*, p. 732.
- [53] S. W. Benson, G. R. Haugen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, p. 4036 ; V. I. Faustov, S. S. Yufit, *Izv. Akad. Nauk. SSSR ser. khim*, **1979**, p. 2367.
- [54] H. J. Lucas, H. W. Moyse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, p. 1459.
- [55] M. L. Sherril et al., *J. Am. Chem. soc.*, **1929**, *51*, p. 3023 et 3034.
- [56] C. K. Ingold, Structure and mechanism in organic chemistry Cornell Univ, *Ithaca NY*, **1953**, p. 649.
- [57] A Loumouamou, DEA de didactique des disciplines scientifiques, Grenoble, **1994**.
- [58] Y. Chevallard, *La transposition didactique - La pensée sauvage*, Grenoble, - 2^e éd., **1991**, p 39.
- [59] S. Johsua, J. J. Dupin, *Introduction à la didactique des sciences*, PUF, **1989**.
- [60] E. Chatel, *Revue Française de Pédagogie*, **1995**, n°112, p. 9.
- [61] B. Wolff, *Bull. Un. Phys.*, **1991**, *85* (732), p. 425.
- [62] G. Brousseau, *Recherches en didactique des mathématiques*, **1986**, vol 7, n°2, p. 43.
- [63] N. Isenberg, M. Grđnic, *J. Educ. Chem.*, **1969**, *46* (9), p. 601.
- [64] *Grand Larousse de la langue française* (6 volumes), éd **1971**.

**CLABO
CONSEIL**



Laboratoire de Bactériologie Agro-Alimentaire et de Biochimie

Tél. : 03 28 42 94 94 MERVILLE 59660