

Mensuel
numéro

2

Février 2003

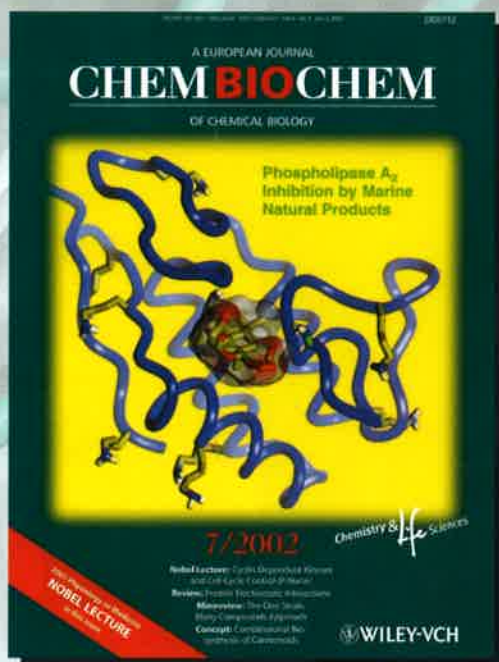
l'actualité chimique

Analyse
et expertise

La chimie
au lycée

Électrochimie
et formation
scientifique

sfc
société
française
de chimie



ChemBioChem

A European Journal of Chemical Biology

Chaimen of the Editorial Advisory Board:

Alan R. Fersht (UK);

Jean-Marie Lehn (France)

2003, Volume 4, 12 issues per year,

ISSN Print 1439-4227,

ISSN Electronic 1439-7633

www.ChemBioChem.org

Subscribe Now!

ChemBioChem – Chemistry & Life Sciences

ChemBioChem unites this wide and flourishing field ranging from complex carbohydrates through peptides/proteins to DNA/RNA, from combinatorial chemistry and biology to signal transduction, from catalytic antibodies to protein folding, from bioinformatics and structural biology to drug design – to name just a few topics.

- Over 40% increase of published pages from 2001 to 2002
- **First ISI Impact Factor: 2.920**
- Indexed in MEDLINE, Chemical Abstracts, Current Contents, and many other abstracting services

ChemBioChem is now co-owned by 14 national chemical societies.



EUChemSoc

www.interscience.wiley.com

Register to Wiley InterScience to browse the **FREE ChemBioChem** online sample copy and receive **FREE** Tables of Contents automatically by E-mail.

Please enter our/my 2003 subscription to *ChemBioChem*

Institutional rates:

Europe

Switzerland

All other countries

print or electronic

€ 848,-

sFr 1448,-

US\$ 898,-

print + electronic

€ 891,-

sFr 1521,-

US\$ 943,-

Personal rates: € 98,- sFr 168,- US\$ 98,-

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name
Address
City/Postcode
Country
Date/Signature

Please send me a free sample copy

Please return this order form to your local subscription agent or to:

Customers in Germany, Austria, and Switzerland:

WILEY-VCH Reader Service
P. O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

WILEY-VCH

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédactrice en chef adjointe :

Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction, maquettiste,
webmaster : Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC,
manifestations : Roselyne Messal

Secrétaire de rédaction : Christine Guillou

Chargés de rubrique : Lydia Bonazzola (Enseignement), Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), M. Blondel-Mégrelis (club Histoire), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCT), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gauduel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club des jeunes), G. Gros (chimie des procédés), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), M. Verdaguer (UPMC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide)

Journaliste stagiaire : Colin Droniou

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61

E-mail : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr

Directeur de la publication : François Mathey,
président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerktoumi
20000 Casablanca (Maroc)

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clémenceau, 102 avenue Georges

Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edif@wanadoo.fr

© SFC 2003 - Tous droits réservés

Dépôt légal : février 2003

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2003 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 85 € - Étranger 90 €

Institutions : France 183 € - Étranger 195 €

Membres de la SFC : nous consulter

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 18 €

Editorial

2

L'étrange thermodynamique des sociétés savantes..., par **B. Sillion**

2

Recherche

3

Ligands chiraux de type P,N : diversité et avancées récentes,
par **G. Delapierre** et **G. Buono**

3

Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman,
par **P. Colomban**

12

Industrie

18

Chimie analytique et expertise judiciaire,
par **A. Karleskind** et **J.-P. Wolff**

18

Enseignement

31

Les nouveaux programmes de chimie au lycée,
par **D. Davous**, **M. Dumont**, **M.-C. Féore**, **L. Faure**, **R. Gleize**,
M.-B. Mauhourat, **T. Zobiri** et **L. Jullien**

31

Intérêts et originalités de l'électrochimie dans une formation scientifique,
par **B. Trémillon**

45

En direct de l'UIC

55

Informations générales

57

Livres et médias

59

Manifestations

60

Calendrier

60

Activités de la SFC

61

Tribune libre

62

Index des annonceurs

ChemBioChem

IP^e de couv

Chemistry - a European Journal

IV^e de couv.

L'étrange thermodynamique des sociétés savantes...

Le roi est mort ! Vive le roi ! annonçait-on au moment d'un changement de règne à la mort d'un souverain. La Fédération Française de Chimie est morte ! Vive la Fédération ! Car il s'agit bien de cela, nous n'assistons pas à une naissance, mais à une renaissance. Peu d'entre nous s'en souviennent, mais depuis 1979, il existe une Fédération regroupant une dizaine de sociétés du domaine de la chimie - les statuts sont toujours valables et l'on trouve des traces de l'activité de cette Fédération dans *L'Actualité Chimique* jusqu'en 1984 !

Alors, devant les louables efforts pour relancer un regroupement de sociétés savantes, faut-il être optimiste ou pessimiste ? Examinons les « pros et les cons » pour employer une expression en usage aux États-Unis (mais de grâce, n'y voyez pas malice !).

La raison principale d'être pessimiste tout d'abord, on la trouve dans l'étrange comportement anti-thermodynamique des sociétés savantes qui fait qu'une multitude de petites gouttelettes d'une même nature constitue un ensemble plus stable qu'une grosse goutte. Mais il est vrai que nos gouttelettes ne sont pas constituées de molécules, mais d'individus ! Une autre raison de pessimisme est évidente en considérant le petit nombre de sociétés à la base de cette « refondation »... ; que d'efforts à déployer pour que tous les groupes, les sociétés, les associations pour qui la chimie joue un rôle important trouvent un intérêt à se rassembler sans qu'ils aient pour autant l'impression de devoir s'allonger sur le lit de Procuste.

Et maintenant, pour être optimiste ? Tout d'abord, « point n'est besoin d'espérer pour entreprendre, ni de réussir pour persévérer », et surtout cette nouvelle Fédération devrait bénéficier d'un double parrainage, celui de l'industrie et celui du CNRS qui, nous l'espérons, contribuera à définir pour la Fédération un espace pour des actions en matière d'information scientifique, de réflexion prospective, d'information vers le public et de formation.

En définitive, même si l'évocation du passé incite au pessimisme, l'optimisme est une obligation ; mais pour réussir, il faudra inventer des modes de fonctionnements originaux, et sans doute mobiliser des femmes et des hommes nouveaux, et si possible encore impliqués dans la vie active.

En relisant ce que j'écrivais dans le numéro de janvier, je m'aperçois que je n'ai pas évoqué les numéros spéciaux en préparation à paraître en 2003. L'évolution de la chimie organique, en collaboration avec le CNRS, paraîtra dans le premier semestre. Nous aurons ensuite un numéro sur les applications des isotopes stables et, à la fin de l'année, nous prévoyons de publier une revue sur la chimie dans les sciences médicales. Si vous avez des suggestions, n'hésitez pas à nous les soumettre, nous les discuterons au Comité de rédaction.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Ligands chiraux de type P,N : diversité et avancées récentes

Guillaume Delapierre et Gérard Buono

Summary P,N chiral ligands : diversity and new advances

We describe here the different classes of P,N chiral ligands. The discussion is based on the first examples and the most efficient results described in the literature, especially those obtained in asymmetric catalysis. Techniques from pharmaceutical industry as the synthesis of libraries of ligands and the screening of experimental conditions improve the rapidity of the tests in catalysis. These points will be also discussed.

Mots-clés Ligands P,N chiraux, catalyse asymétrique, caractère hénilabile, librairies de ligands, criblage.
Key-words P,N chiral ligands, asymmetric catalysis, hemilabile character, libraries of ligands, screening.

L'utilisation des complexes de métaux de transition en tant que catalyseurs s'est vraiment développée à la fin des années 60, lorsqu'en 1966 Wilkinson montre qu'un complexe soluble du Rhodium, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, catalyse l'hydrogénation des alcènes [1]. Ce complexe est un précurseur de l'espèce active $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ à 14 électrons stabilisée par des molécules de solvant. L'incorporation de phosphines chirales en place de PPh_3 apparaît très rapidement (tableau I). Dès 1968, Knowles utilise la méthyl-phényl-iso-propylphosphine **3** optiquement enrichie (ee = 69 %) pour hydrogéner l'acide atropique **1**. Les conditions expérimentales sont très dures : 60 °C sous très haute pression d'hydrogène et l'excès énantiomérique obtenu est faible, 15 % (Entrée 1) [2]. Cependant, la catalyse asymétrique est née et dès 1971, Kagan synthétise à partir de l'acide tartrique la (R,R)-DIOP **4**, la première diphosphine de symétrie C_2 [3]. Comparé au ligand **3**, la DIOP conduit à un meilleur excès énantiomérique (63 %, Entrée 2) et ce, dans des conditions plus douces, à température ambiante et pression atmosphérique [3].

La synthèse de la DIOP introduit trois nouveaux concepts très importants :

- la **bidenticité** qui permet d'augmenter la rigidité, limitant ainsi le nombre de stéréoisomères, et de favoriser la formation de complexes métal-ligand 1:1 tandis que les monophosphines donnent des mélanges *cis/trans*,

- la **chiralité portée par la chaîne** qui transmet souvent son information chirale à l'environnement proche de l'atome de phosphore et qui simplifie la synthèse de ces ligands chiraux,
- la **symétrie C_2** qui permet de diminuer le nombre d'intermédiaires diastéréomères dans le cycle catalytique, mais également de simplifier la synthèse, les spectres R.M.N. et de rationaliser plus simplement l'énantiosélectivité observée.

Suite à ces concepts, de nombreux ligands de symétrie C_2 ou pseudo C_2 ont été synthétisés.

Ligands de symétrie C_2 ou pseudo C_2 [4]

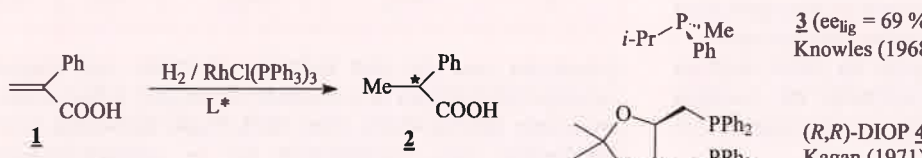
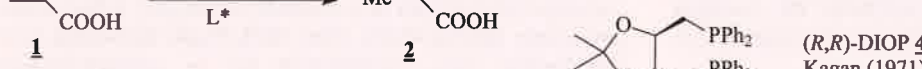
La chiralité de ces ligands est généralement portée par la chaîne carbonée (schéma 1) avec la présence de centres de chiralité (Chiraphos **5**, Bdp **6**) ou d'un axe de chiralité (Binap **7**). Les ligands possédant un phosphore chiral (Dipamp **8**, Bpaf **9**) permettent de rapprocher le centre de chiralité du site catalytique mais sont plus difficiles d'accès. Au début des années 90, Pfaltz introduit deux nouveaux types de ligands de symétrie C_2 , les bisoxazolines **10** et les semicorrines **11**. Les deux atomes d'azote coordonnant le métal remplacent les atomes de phosphore utilisés jusqu'alors.

Cependant, dans certains cas, les ligands non symétriques s'avèrent aussi performants voire meilleurs. C'est encore une fois à partir de l'hydrogénation catalytique que des résultats prometteurs concernant ces ligands apparaissent.

Ligands asymétriques

Au début des années 80, Achiwa se lance dans le design

Tableau I - Premiers exemples d'hydrogénation énantiosélective.

			
Entrée	ligand	T (°C)	ee (%)
1	3	60	15
2	4	25	63

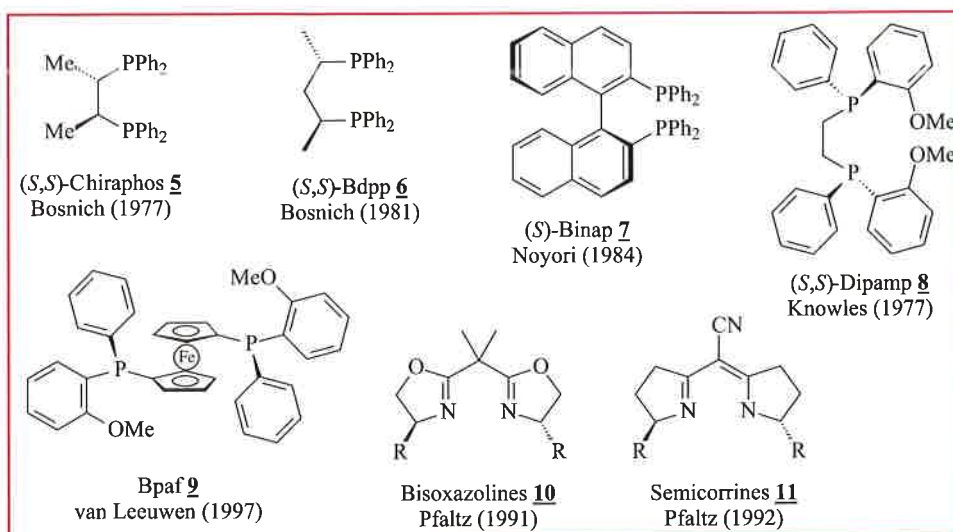


Schéma 1

de ligands pour l'hydrogénation asymétrique [5] en se basant sur des études mécanistiques d'hydrogénation de précurseur d'acides aminés publiées par Halpern quelques années auparavant. Après coordination de la double liaison à l'espèce catalytique $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$, il y a addition oxydante d'une molécule d'hydrogène, puis insertion de la double liaison dans la liaison Rh-H. Une élimination réductrice libère le produit de la réaction et régénère l'espèce catalytique. Halpern a clairement établi que l'étape cinétiquement déterminante de ce cycle était l'addition oxydante du dihydrogène sur le métal. Durant cette étape cruciale pour l'énantiosélectivité, les deux phosphines jouent un rôle différent et bien déterminé.

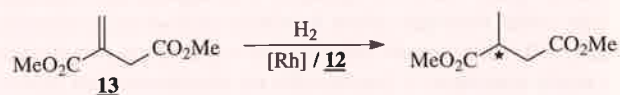
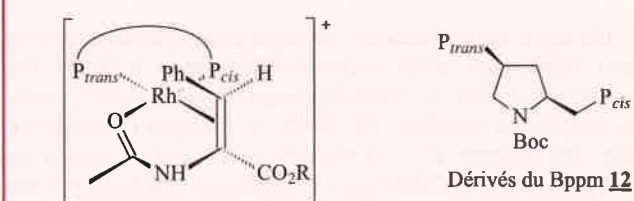
Tandis que la *cis*-phosphine (P_{cis}) est bien positionnée pour une interaction stérique, la *trans*-phosphine (P_{trans}) peut avoir un effet électronique sur la double liaison. L'utilisation des ligands **12** dérivés du Bppm sur les substrats **13** et **14** a permis d'apprécier ces différents effets et de valider les concepts d'effets stériques et électroniques qui jouent un rôle important sur l'énantiosélectivité et l'activité (tableau II). Fort de ce résultat, la désymétrisation des ligands s'est poursuivie et accentuée. Dès le début des années 90, l'utilisation de diphosphines dissymétriques parallèlement à la synthèse de bisoxazolines, encouragent les auteurs à désymétriser les ligands au niveau même des atomes coordinants, par exemple en utilisant des ligands bidentés P,N.

En 1993, les équipes de Pfaltz, Helmchen et Williams publient les premières synthèses et applications de phosphine-oxazolines chirales. Jusque là, la réaction d'hydrogénation asymétrique servait de support au développement de nouveaux ligands chiraux. La naissance des ligands P,N marque alors l'avènement de la substitution nucléophile allylique catalysée par le palladium zérovalent. Les nombreuses études mécanistiques de cette réaction permettront de développer et d'optimiser de manière rationnelle de nouvelles classes de ligands. Les ligands P,N en font partie.

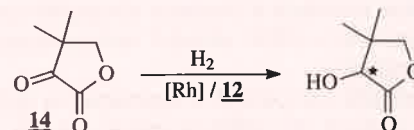
Ligands de type P,N

Lors de l'utilisation de ligands de symétrie C_2 , la régiosélectivité de l'addition nucléophile allylique n'est

Tableau II - Influence des effets stériques et électroniques en hydrogénation.



Entrée	P_{cis}	P_{trans}	Rdt (%)	ee (%)
1	PPh_2	PPh_2	36	5 (S)
2	$\text{P}(\rho\text{-Me}_2\text{NPh})_2$	PPh_2	55	68 (S)
3	PPh_2	$\text{P}(\rho\text{-Me}_2\text{NPh})_2$	100	93 (S)

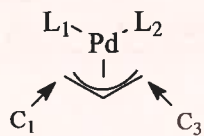


Entrée	P_{cis}	P_{trans}	Rdt (%)	ee (%)
1	PPh_2	PPh_2	44	72 (R)
2	PCy_2	PPh_2	75	9 (R)
3	PPh_2	PCy_2	100	91 (R)

gouvernée que par des facteurs stériques. Les ligands hybrides introduisent une nouvelle dimension grâce à leurs propriétés électroniques. Dès 1979, Faller démontre qu'un nucléophile mou s'additionne sur le cation π -allylique $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})(\text{allyl})^+$ exclusivement en *trans* du ligand CO. Les encombrements stériques des deux ligands du molybdène étant similaires (NO et CO), les deux carbones terminaux ont été uniquement discriminés par effet électronique des ligands [6].

Tableau III - Influence des effets électroniques en substitution nucléophile allylique.

Entrée	L ₁	L ₂	δ ¹³ C (ppm)	
			C ₁	C ₃
1	PPh ₃	PPh ₃	78,6	78,6
2	PPh ₃	Py	58,8	80
3	Py	Py	61,4	61,4
4	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ NMe ₂		51,4	80,7



Les phosphine-oxazolines

En 1993, les premiers ligands P,N de type phosphine-oxazolines sont publiés simultanément par les équipes de Pfaltz, Helmchen et Williams [9]. La chiralité est portée par la chaîne carbonée de l'oxazoline (schéma 2). Ces ligands P,N sont susceptibles de former des complexes à six centres avec les métaux de transitions.

Ils ont été immédiatement appliqués avec succès dans l'alkylation allylique catalysée par le palladium du 1-acétyloxy-1,3-diphényl-prop-2-ène avec le malonate de diméthyle. Des excès énantiomériques supérieurs à 90 % sont obtenus (schéma 2).

De nombreux nucléophiles sont utilisés avec succès dans cette réaction, les meilleurs résultats décrits dans la littérature dépassant régulièrement les 90 % d'excès énantiomérique. Des nucléophiles carbonés comme le nitrométhane sont très efficaces mais la formation de liaisons carbone-hétéroatome est également possible. Les liaisons C-N peuvent par exemple être créées à partir d'amines, de sulfonamides, d'hydrazines, de

phtalimides ou encore de carbamates. Les liaisons C-S sont quant à elles obtenues à partir de sulfinates de sodium ou de lithium.

De nombreuses autres phosphine-oxazolines ont été synthétisées suite à ces travaux. Une revue parue récemment les présente ainsi que leurs principales applications (schéma 3) [10]. Cet article recense notamment les phosphine-oxazolines **20** de Gilbertson basées sur le motif proline ou celle de Saigo dérivée d'un aminoalcool bicyclique (**21**), les ferrocénylphosphine-oxazolines **22-24** de Sammakia, d'Ikeda, de Hou et de Ahn, la phosphine-oxazoline à chiralités axiale et centrique **25** de Hayashi, les

Au milieu des années 80, Akermark développe cette idée sur des complexes π-allyliques du palladium et propose de relier les effets électroniques des ligands aux déplacements chimiques des carbones terminaux du système π-allylique (tableau III). Il établit ainsi une échelle classant les ligands suivant leur caractère π-accepteur ou σ-donneur [7]. Par exemple, les phosphines, fortement π-acceptrices, diminuent la densité du nuage électronique sur le carbone du système π-allylique situé en *trans*. Ce carbone est donc déblindé en R.M.N. ¹³C. Au contraire, les pyridines, fortement σ-donneurs, enrichissent le carbone *trans* en électron. Il est blindé en R.M.N. ¹³C. Un nucléophile s'additionnera donc préférentiellement sur le carbone le plus électropositif, dans le cas présent, en *trans* du phosphore.

Les ligands hybrides avaient démontré leur potentiel en hydrogénation asymétrique. L'étude d'Akermark prouve que ce type de ligands est intéressant dans la réaction de substitution nucléophile allylique catalysée par le palladium, en rajoutant un facteur de différenciation supplémentaire, l'effet électronique ou « effet *trans* du phosphore ».

Une revue publiée récemment traite des ligands P,N les plus représentés dans la littérature ainsi que de leurs applications en tant que complexes du rhodium et du palladium [8]. Ainsi, ne seront présentés que les exemples historiques dans les différentes familles de ligands P,N et les résultats les plus spectaculaires en insistant sur les dernières avancées dans le domaine.

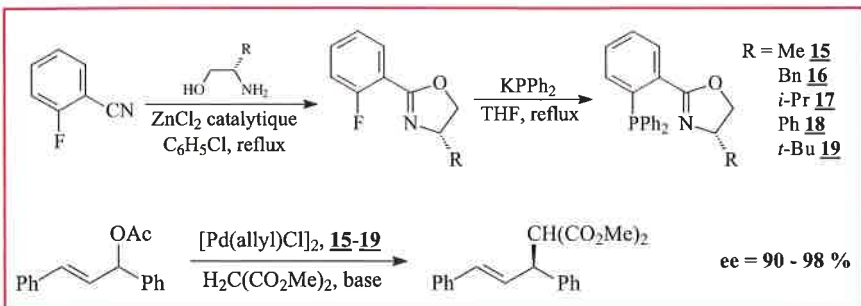


Schéma 2

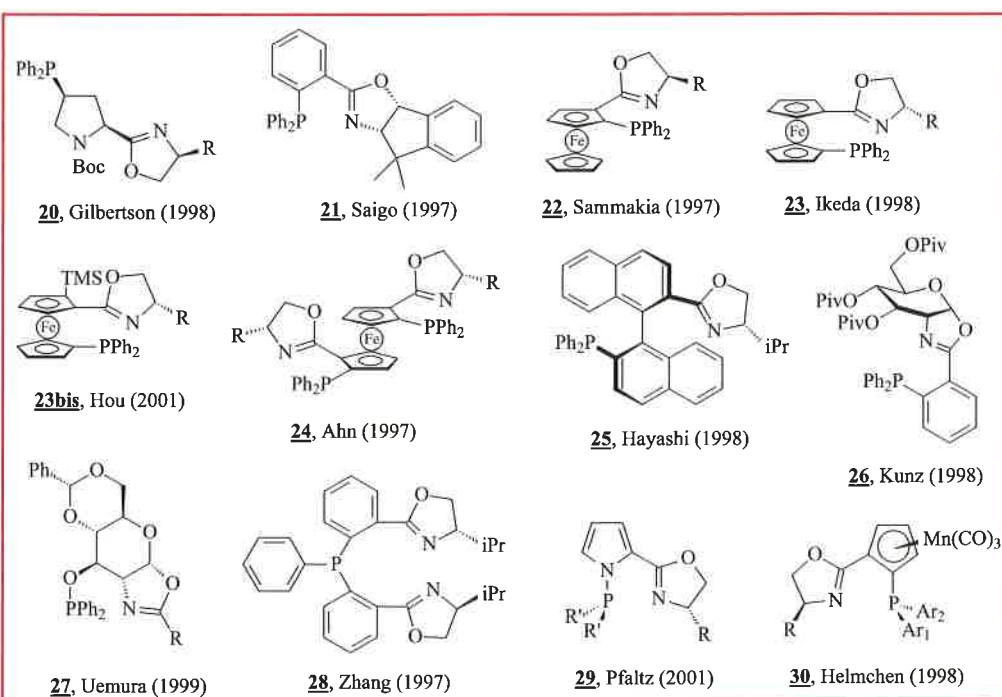


Schéma 3

phosphine-oxazolines **26** et **27** de Kunz et Uemura comportant un motif carbohydrate, la phosphine-bisoxazoline **28** de Zhang, et les phosphinopyrrolyl-oxazolines **29** de Pfaltz.

Certaines phosphine-oxazolines sont même dessinées spécifiquement pour certains substrats utilisés en substitution allylique. En effet, alors que d'excellents résultats sont obtenus avec les substrats acycliques, la sélectivité sur les substrats cycliques est beaucoup plus faible. Pour augmenter les différences entre diastéréomères *endo* et *exo* π -allyliques, Helmchen synthétise une série de phosphine-oxazolines **30** comportant une unité cymantrène. La configuration du système π -allylique est alors parfaitement contrôlée et les excès énantiomériques dépassent 96 % sur les acétates cycliques à 5, 6 et 7 chaînons.

Les phosphine-oxazolines, associées à de nombreux métaux de transition, ont ouvert ainsi de réelles perspectives en catalyse asymétrique. Les complexes d'iridium se sont par exemple avérés efficaces dans l'hydrogénation des imines (ee = 89 %) [11]. Complexées au ruthénium, la phosphine-oxazoline **22** de Sammakia permet d'obtenir de très bons excès énantiomériques en transfert d'hydrure sur l'acétophénone (94 %, schéma 4) [12]. Une autre voie de réduction des cétones, l'hydrosilylation, a également été développée en utilisant des complexes du rhodium (schéma 4) [13].

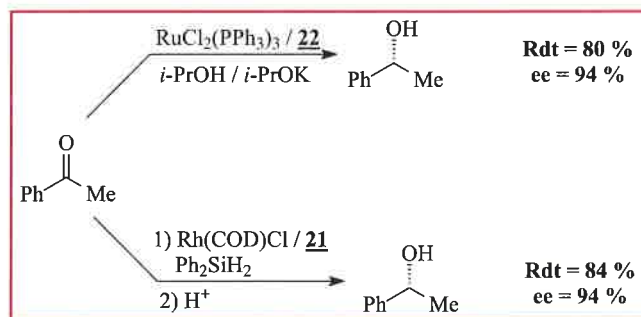


Schéma 4

Mise à part la substitution allylique, la réaction de Heck est celle qui a suscité le plus d'intérêt avec ce type de ligands P,N. En version intramoléculaire, les exemples sont peu nombreux. Hallberg décrit néanmoins la formation d'énamides spiro avec une bonne régiosélectivité de la double liaison (6 : 1) et de bons excès énantiomériques, 87 % pour le composé majoritaire et supérieur à 99 % pour le minoritaire (schéma 5) [14].

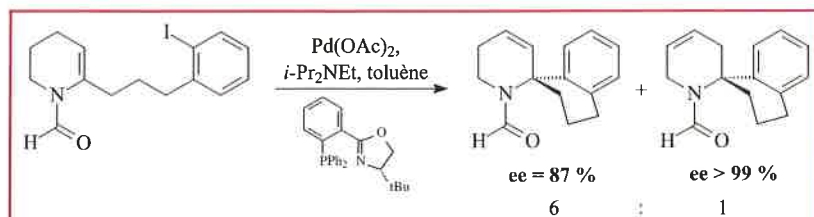


Schéma 5

L'imagination des chercheurs est sans limite. Cette classe de ligand P,N en est le parfait exemple, avec l'apparition

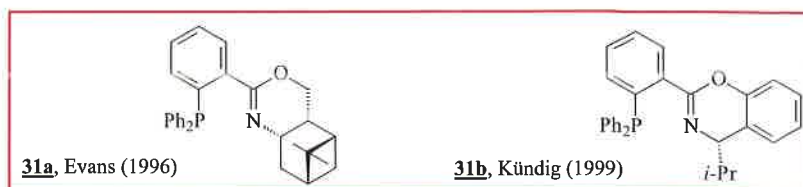


Schéma 6

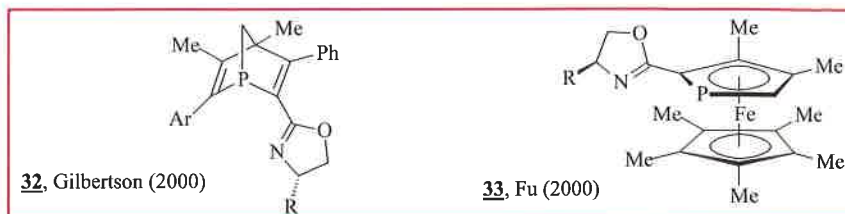


Schéma 7

constante de nouvelles structures. Jusqu'alors, seules les oxazolines, dérivées de 1,2-aminoalcools naturellement abondants, étaient utilisées. Récemment, les premières phosphine-oxazolines **31a-b** ont été synthétisées. Ce sont les analogues à six centres des phosphine-oxazolines, dérivées de 1,3-aminoalcools comme le β -pinène ou des aminoalkylphénols obtenus par dédoublement chimique (schéma 6) [15]. Un modèle moléculaire montre que les oxazolines permettent de rapprocher le centre stéréogène du métal et ainsi d'augmenter encore l'effet stérique du groupement encombrant. Par contre, les oxazolines peuvent adopter plusieurs conformations, chaises ou bateau, au contraire des oxazolines qui sont planes. Les « concepteurs » de ces nouveaux ligands ont résolu ce problème en fusionnant le cycle 4*H*-oxazine avec un autre cycle pour rigidifier l'ensemble et diminuer ainsi le nombre de conformations accessibles. Ce concept a démontré son efficacité en alkylation allylique et dans la réaction de Heck où les excès énantiomériques dépassent à chaque fois 90 %.

Dès l'an 2000, les premières phosphine-oxazolines comportant un atome de phosphore intracyclique sont décrites (schéma 7). Elles comportent soit des motifs phosphanorbornadiènes décrits par Gilbertson où l'atome de phosphore est chiral (**32**), soit des motifs phosphaferrrocènes décrits par Fu comme dans le ligand **33** [16]. Les configurations absolues des oxazolines étant fixées, les phosphine-oxazolines énantiomériquement pures sont simplement obtenues par séparation sur gel de silice. Ce type de structures présente de nombreux avantages. Par exemple, dans les phosphanorbornadiènes, le phosphore est contraint et ne peut donc pas s'inverser, même à haute température. Dans les phosphaferrrocènes, l'atome de phosphore est hybridé sp^2 et favorise donc la rétrodonation d'électrons du métal vers le ligand. Comme nous l'avons déjà vu, cette propriété électronique est très intéressante en alkylation allylique. Le facteur stérique a également été optimisé par la présence du Cp^* .

Les applications de ces ligands en catalyse asymétrique se limitent pour l'instant à l'alkylation allylique et à la réaction de Heck. En alkylation allylique, les excès énantiomériques sont bons pour les

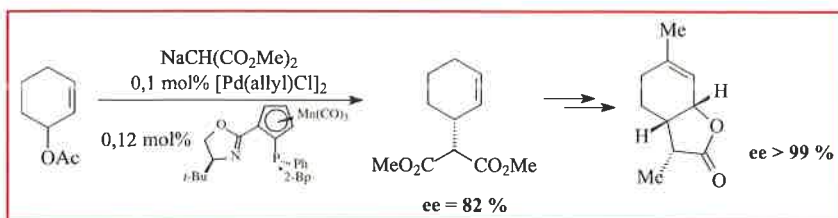


Schéma 8

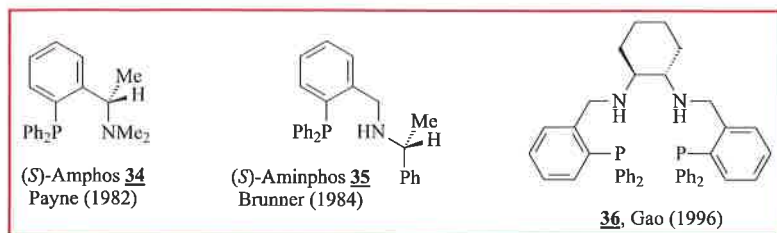


Schéma 9

phosphaferrocène-oxazolines (ee = 68-82 %) et très bons pour les phosphanorbornadiène-oxazolines (ee = 25-94 %). Ces derniers donnent aussi des résultats prometteurs dans la réaction de Heck (ee = 18-93 %).

Ainsi, la plupart des ligands décrits précédemment donnent d'excellents résultats sur les substrats tests, mais permettent également d'accéder à des motifs dérivés de produits naturels.

Récemment, Helmchen réalise la première synthèse énantiosélective de la « lactone du vin », un des principaux arômes des vins Gewürztraminer (schéma 8). L'étape clé de cette synthèse est l'alkylation énantiosélective de l'acétate du 2-cyclohexén-1-yle en utilisant une phosphine-oxazoline comportant deux éléments de chiralité, l'atome de phosphore et un élément de chiralité planaire. Le produit de la réaction est obtenu avec un bon excès énantiomérique, 82 %, et sera enrichi par recristallisation dans une étape ultérieure de la synthèse [17].

Les phosphine-amines et phosphine-amides

Après que l'activité catalytique du complexe de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, en hydrosilylation des cétones ait été montrée, la version asymétrique avec des diposphines est rapidement apparue. Au début des années 80, les premières aminophosphines, telles que le (S)-Amphos **34** et le (S)-Aminphos **35**, sont utilisées dans cette réaction (schéma 9). Elle donnent des excès énantiomériques

moyens (ee = 50-79 %) mais surtout doivent être utilisés en large excès par rapport au métal, jusqu'à dix équivalents. De meilleurs résultats sont obtenus par Gao en transfert d'hydrure, une réaction analogue. Il décrit la synthèse de la diaminodiphosphine **36** utilisée comme ligand tétradentate du rhodium cationique et obtient des excès énantiomériques avoisinant les 90 % sur plusieurs substrats (schéma 9) [18]. Cette diaminodiphosphine **36** est basée sur la structure des diamidodiphosphines décrites par Trost dès le début des années 90 qui s'avèrent particulièrement efficace en substitution nucléophile allylique (**37**, schéma 10) [19].

Très rapidement après l'apparition des phosphine-oxazolines, les premières phosphine-amines de chiralité axiale **38** et **39** sont synthétisées et testées avec succès en alkylation (ee = 96 %) et en amination allyliques (ee = 84-92 %) par Koga (schéma 10) [20].

Mais c'est dans la réaction de couplage croisé que les aminophosphines seront le plus utilisées. Cette réaction entre un magnésien et un bromure vinylique a été principalement décrite avec le nickel, quelquefois avec le palladium. A ce jour, le meilleur résultat a été décrit par Saigo avec l'ADPEP **41** dérivé d'un aminoalcool chiral. Un excès énantiomérique de 94 % a été obtenu dans la réaction entre le (E)-bromostyrène et le magnésien du 1-chloro-1-phényléthane (schéma 11) [21].

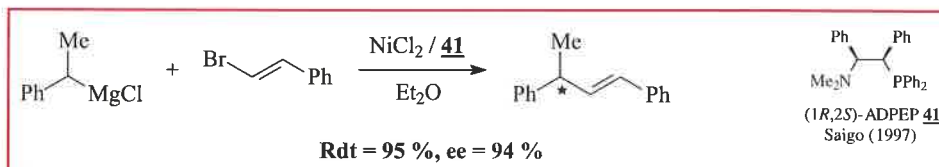


Schéma 11

Notons que certaines aminophosphines ont été décrites mais n'ont pas encore été appliquées en catalyse asymétrique. Elles donnent une idée de la tendance et de la structure des ligands qui seront utilisés dans le futur. La quincoridine, un 1,3-aminoalcool comportant 4 centres asymétriques dont un atome d'azote, a été récemment engagé dans la synthèse des trois aminophosphites chiraux **42-44** qui ont fait l'objet d'une étude en chimie de coordination (schéma 12) [22]. Ces ligands bidentates sont capables de former des complexes à 6 centres avec des métaux de transition comme le palladium et le rhodium, susceptibles d'être actifs en catalyse asymétrique.

Les phosphine-pyrazoles et phosphine-imidazoles

Depuis 1995, Togni développe une nouvelle classe de ligands P,N, les phosphine-pyrazoles. Ces ligands sont synthétisés par couplage entre une phosphinoferrocénylamine chirale et des unités pyrazoles diversement substituées (schéma 13). Les excès énantiomériques obtenus en amination allylique sur le substrat test sont excellents, atteignant 99,5 % en présence de sels d'ammonium quaternaires qui

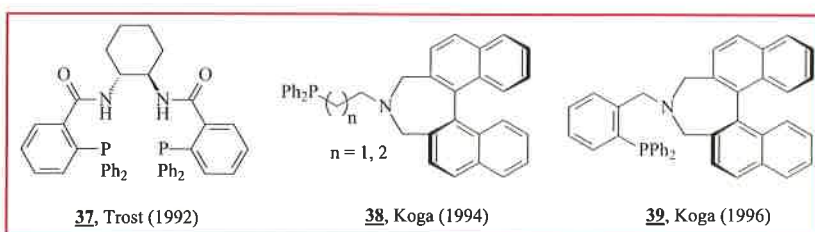


Schéma 10

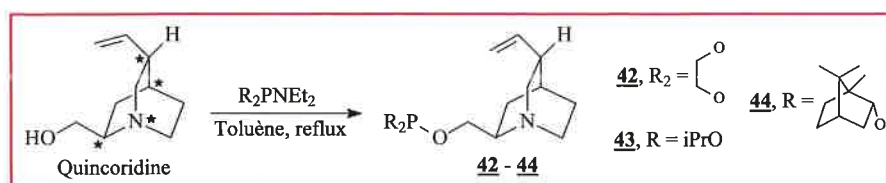


Schéma 12

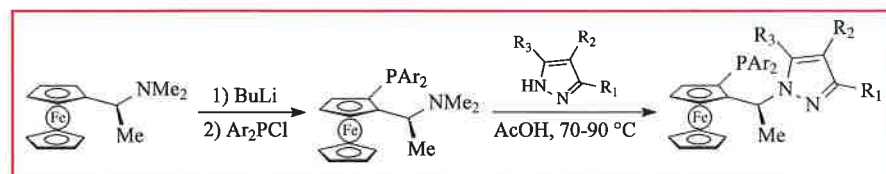


Schéma 13

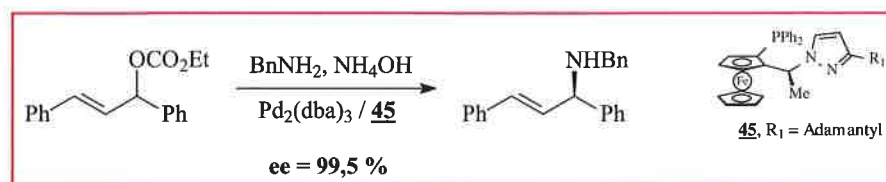


Schéma 14

modifient les paires d'ions du complexe π -allylique (schéma 14) [23].

Depuis peu, Nishikawa développe une autre classe de ligands P,N, les phosphine-imidazoles **46** assez proches des phosphine-pyrazoles. Il décrit la première synthèse de ce type de ligands et démontre son caractère bidentate vis-à-vis du Palladium en cristallisant un complexe π -allylique (schéma 15) [24]. Pour l'instant, ce type de ligand n'existe pas en version asymétrique mais serait intéressant à développer, en particulier à cause de certaines valeurs remarquables tirées des données cristallographiques. Tout d'abord, l'effet *trans* du phosphore est assez marqué compte tenu des distances entre l'atome de palladium et les atomes terminaux du motif π -allyle. De plus, alors que la longueur de la liaison Pd-P est normale (2,29 Å), la liaison Pd-N (2,07 Å) est beaucoup plus courte que dans des complexes d'aminophosphines. Ceci marque le fort caractère σ -donneur de l'atome d'azote de l'imidazole. Ces différentes propriétés peuvent être mises à profit, par exemple pour augmenter la régiosélectivité de l'attaque

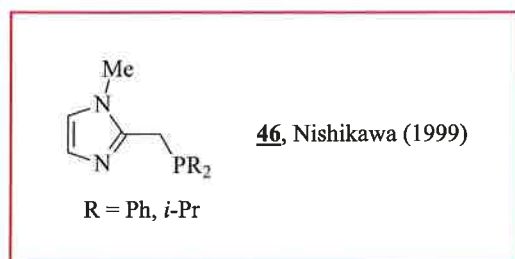


Schéma 15

nucléophile dans la réaction de substitution allylique.

Les phosphine-imines

D'autres ligands P,N comportant un atome d'azote hybridé sp^2 ont été développés. Parmi eux, on trouve les phosphine-imines. On notera par exemple la synthèse de phosphine-imines possédant une chiralité planaire au niveau d'un arène tricarbonylchrome (**47**, schéma 16). Elles permettent d'obtenir de très bons excès énantiomériques en alkylation allylique sur les substrats cycliques, conduisant souvent à de mauvais résultats [25]. Une chiralité centrale en α de l'imine est également présente mais ne joue qu'un rôle mineur puisqu'en l'inversant ou en la supprimant, la configuration absolue du produit obtenu ne change pas. Ceci va à l'encontre des observations habituelles qui montrent que la configuration absolue est généralement gouvernée par la chiralité planaire plutôt que par la chiralité centrale. Le meilleur excès, supérieur à 98 %, est d'ailleurs obtenu avec un ligand possédant uniquement une chiralité planaire (**47** avec $R_1 = R_2 = Ph$ et $R_3 = H$).

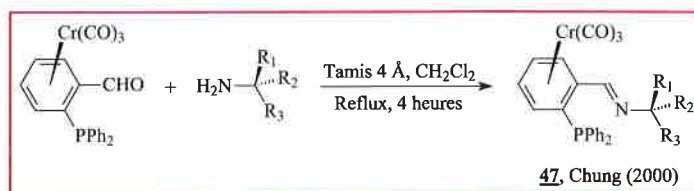


Schéma 16

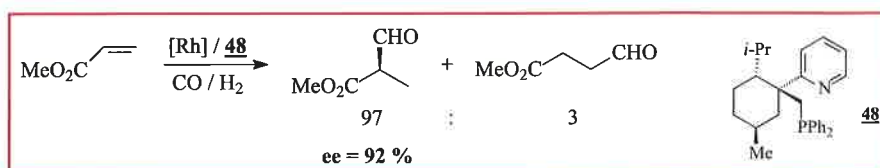


Schéma 17

Les phosphine-pyridines et quinoléines

Une autre classe de ligand P,N regroupe les phosphine-pyridines au sens large incluant de plus les phosphine-quinoléines, -phénanthridines et -quinazolines. La diversité de structure est assez importante et de nombreux auteurs ont participé au développement de ce type de ligands. Le nombre important de publications sur ce sujet a justifié la parution récente de plusieurs revues [26]. Quelques exemples datant de ces dernières années seront développés.

En 1994, la phosphine-pyridine **48** est synthétisée en trois étapes à partir de la (-)-menthone. Associé au rhodium, ce ligand permet d'atteindre 92 % d'excès énantiomérique en hydroformylation de l'acrylate de méthyle avec une très bonne régiosélectivité en faveur du produit branché (97 : 3) (schéma 17) [27].

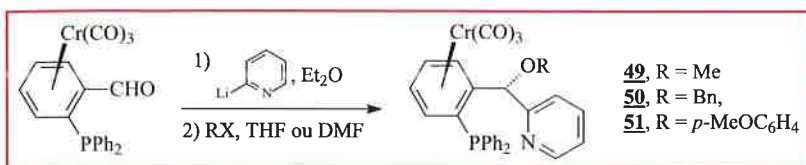


Schéma 18

Les phosphine-pyridines **49-51** ont été synthétisées par Chung à partir de l'aldéhyde clé également utilisé lors de la synthèse des phosphine-imines **47** (schéma 18). Des tests en hydroboration asymétrique permettent d'obtenir de bons excès énantiomériques, jusqu'à 86 % sur le 2,4-diméthylstyrène avec le ligand **50** [28].

Le couplage entre un acide arylboronique et un chlorure, un bromure ou un triflate d'aryle est la voie d'accès la plus utilisée pour accéder à ce type de ligands P,N. En 1993, Brown synthétise ainsi le QUINAP **52**, obtenu sous forme racémique et dédoublé par l'intermédiaire d'un complexe du palladium. Ce ligand donne de très bons résultats en alkylation allylique, les meilleurs étant obtenus en présence d'un éther-couronne, le 15C5 (ee = 98 %). Le ligand **53**, synthétisé de la même manière par Ito, conduit à des résultats comparables (schéma 19) [29].

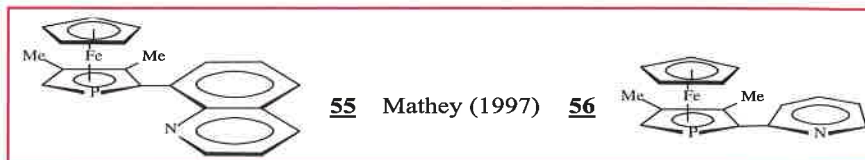


Schéma 21

phosphoré permet de les stabiliser. Les complexes du tungstène et du cuivre obtenus montrent la nature bidentate de ce type de ligands qui n'ont pas encore été étudiés en catalyse.

La plupart des classes de ligand P,N existant dans la littérature ayant été décrites, quelques aspects particuliers concernant les ligands P,N peuvent maintenant être abordés. Le caractère hémilabile des ligands de type [P, N, ...]

sera présenté, ainsi que la synthèse de bibliothèques de ligands et leur screening, une approche essentiellement développée par Burgess pour les ligands P,N.

Des avancées récentes

Ligands hémilabiles de type [P, N, ...]

Le concept de ligand *hémilabile* a été introduit par Rauchfuss à la fin des années 70 et repris récemment par Braunstein [34]. Un ligand hémilabile peut être défini comme étant un ligand possédant à la fois des atomes coordonnants « durs » et « mous ». En général, les atomes mous, tel que le phosphore, restent coordonnés au métal quels que soit la situation et l'environnement où se trouve le complexe. Quant aux atomes durs, comme l'oxygène, ils doivent être suffisamment coordonnants pour qu'un tel complexe puisse être isolé. Par contre, ces atomes durs doivent être suffisamment labiles pour pouvoir libérer un site vacant du métal de transition et permettre la complexation d'un substrat par exemple. Les éthers d'arylphosphines sont les premiers ligands de ce type à avoir été décrits (schéma 22).

Rauchfuss cristallise un complexe du ruthénium (II) avec l'*o*-diphénylphosphinoanisole **57** et démontre ainsi la structure bidentate P,O du ligand. Mais lorsque ce complexe est mis sous pression de CO, les atomes d'oxygène, durs, sortent de la sphère de coordination pour être

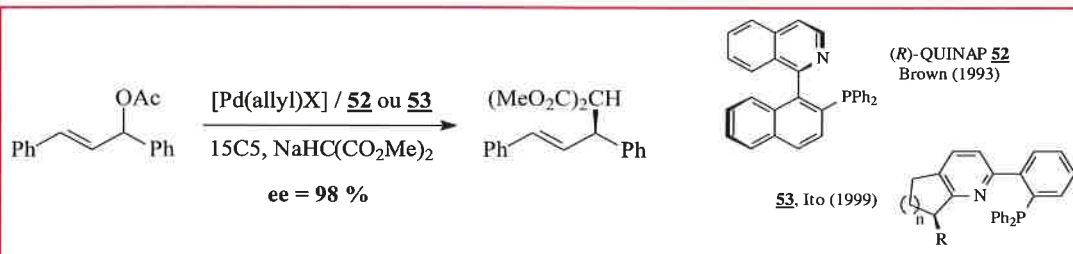


Schéma 19

En 1999, Buono synthétise une série de phosphine-pyridines et de phosphine-quinoléines possédant un atome de phosphore chiral. Celui-ci est obtenu directement par une voie de synthèse diastéréosélective et ne nécessite pas d'étape de dédoublement souvent longue et fastidieuse (schéma 20). Un de ces ligands, le QUIPHOS **54** [30], s'est avéré particulièrement stable et a été appliqué avec succès dans diverses réactions de catalyse asymétrique telles que l'alkylation allylique (ee = 85 %), l'amination allylique (ee = 93 %), la réaction de Diels Alder (ed > 96 % et ee > 99 %) et l'addition conjuguée (ee = 61 %) [31]. La structure du ligand QUIPHOS **54** a été modifiée en différentes positions afin de mesurer l'influence des effets stériques et/ou électroniques sur l'énantiosélectivité [32].

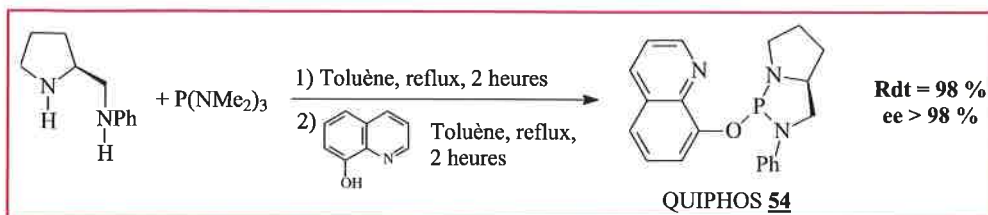


Schéma 20

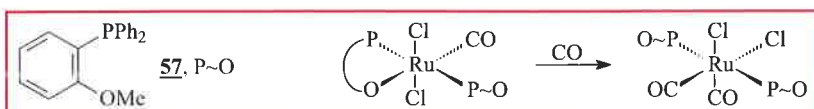


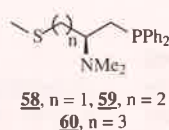
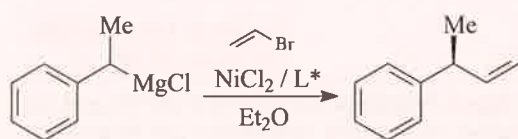
Schéma 22

remplacés par des molécules de CO. Dans ce cas, le groupement éther est donc un ligand hémilabile [35].

Dans les années 90, plusieurs ligands de ce type sont décrits. Ils peuvent former des complexes neutres lorsque l'oxygène fait partie d'un groupement éther ou amide. Des complexes anioniques ont aussi été obtenus lorsque l'oxygène porte un proton ionisable comme dans le phénol par exemple. Il s'agit souvent d'études menées en chimie de coordination et les complexes cristallisés mettent en évidence le rôle coordonnant des groupements hémilabiles dans ce type de ligands.

Un des premiers exemples de l'utilisation de ces ligands hémilabiles en catalyse asymétrique est décrit par Kellogg en 1986. Il synthétise les ligands **58-60** de type phosphine-amine et possédant un bras de longueur variable avec une fonction thioéther à son extrémité (*tableau IV*) [36]. Les excès énantiomériques obtenus en réaction de couplage croisé sont modestes mais le point remarquable de l'étude est l'influence de la longueur du bras thioéther sur l'énantiosélectivité. Avec un bras court, le groupement thioéther ne peut pas se coordonner au métal et l'excès énantiomérique est faible ($ee = 38\%$, Entrée 1). Par contre, en allongeant ce bras d'un ou deux atomes de carbone, la fonction thioéther peut jouer son rôle de ligand hémilabile et l'excès énantiomérique augmente significativement, respectivement 59 et 88 % (Entrées 2-3).

Tableau IV - Une série de ligands hémilabiles dans la réaction de couplage croisé.



Entrée	L*	n	ee (%)
1	58	1	38
2	59	2	59
3	60	3	88

Le rôle de ces ligands hémilabiles est aussi de stabiliser intermédiairement des espèces catalytiques déficientes en électron pour éviter leur décomplexation et précipitation sous forme de particules métalliques inactives. De tels ligands permettent de diminuer la quantité de catalyseur. Ainsi, en 1995, Mathieu a obtenu des turnovers très importants dans la réaction de transfert d'hydrure en utilisant comme ligands des phosphine-pyridines possédant un groupement éther hémilabile (*schéma 23*) [37].

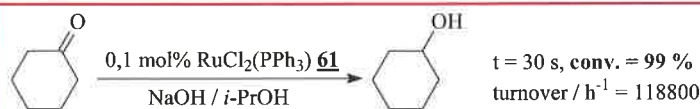


Schéma 23

Un autre rôle des ligands hémilabiles peut être de rigidifier la structure d'un complexe et ainsi de limiter le nombre de conformations énergétiquement accessibles. Dans cette

optique, Yamashita synthétise des phosphine-hydrazones telles que le ligand **62** à partir de la (S)-1-amino-2-(méthoxyméthyl)-pyrrolidine (SAMP, *schéma 24*). Ces ligands possèdent un groupe éther hémilabile et s'avèrent très efficaces en alkylation allylique ($ee > 92\%$). En 2001, les conditions sont optimisées pour obtenir un excellent excès ($ee > 98\%$). D'autre part, un complexe du palladium (II) est cristallisé et la structure RX démontre le caractère coordonnant de la fonction éther dans ce type de complexe. Cette coordination supplémentaire permet de former une poche chirale au voisinage du métal de transition et de limiter le nombre d'approches possibles du motif π -allyle sur le palladium [38].

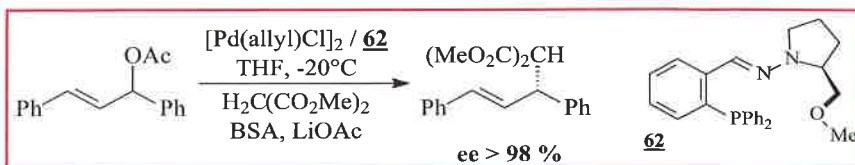


Schéma 24

Des ligands hémilabiles avec une ou plusieurs fonctions amides ont également été décrits et appliqués en catalyse asymétrique, notamment par Hoveyda [39]. La structure de ces ligands peptidiques a été optimisée en synthétisant des bibliothèques, soit sur support solide, soit en phase liquide. Cette technique, déjà largement utilisée et développée dans l'industrie pharmaceutique, a maintenant sa place dans d'autres secteurs de la chimie comme le « design » des ligands chiraux ou l'optimisation de réactions chimiques en phase de développement industriel.

Synthèse de bibliothèques de ligands et screening

Sur le modèle de l'industrie pharmaceutique, la diversité des premières bibliothèques de ligands chiraux fut apportée par des enchaînements d'aci-

des aminés qu'on pouvait faire varier à l'infini. En 1996, Gilbertson synthétise une bibliothèque de 63 diphosphines chiraux contenant divers enchaînements peptidiques. Les ligands sont alors complexés au rhodium et évalués en hydrogénation asymétrique, directement sur le support solide utilisé pour la synthèse [40]. Les excès énantiomériques obtenus ne dépassent pas 17 % mais cette étude démontre que la méthode empruntée à l'industrie pharmaceutique est transposable à la catalyse asymétrique.

D'autres auteurs ont une approche un peu différente du problème et préfèrent utiliser un nombre restreint de ligands qu'ils testeront dans de nombreuses conditions en faisant varier les paramètres expérimentaux.

En 1996, Burgess réalise une étude de ce type sur des ligands azotés en étudiant plusieurs sources possibles pour le métal de transition et quatre solvants différents. 96 expériences sont ainsi réalisées dans

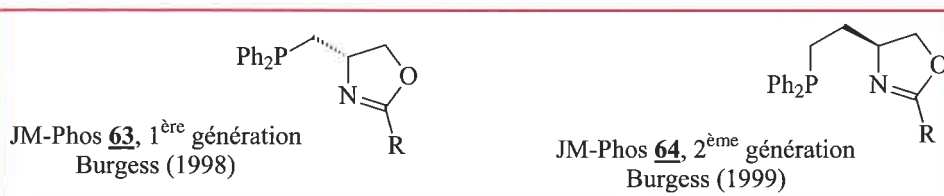


Schéma 25

des plaques à trous utilisées jusqu'alors en biologie [41]. Grâce à cette méthode, on peut se permettre de tester une grande variété de systèmes catalytiques, dont les plus « exotiques » qui n'auraient jamais été utilisés dans une approche classique. Après ce premier screening très large, l'optimisation finale des conditions expérimentales est également possible en modifiant la quantité de catalyseur et les rapports métal/ligand et substrat/catalyseur.

Les exemples appliqués aux ligands P,N ne sont pas encore très nombreux. Cependant, une étude assez complète est réalisée depuis quelques années par Burgess sur une famille de phosphine-oxazolines, les JM-Phos.

En 1998-99, Burgess synthétise en phase liquide deux séries des treize JM-Phos **63** et **64** par une méthode divergente qui permet d'aboutir à une grande diversité de ligands à partir d'un intermédiaire clé (schéma 25) [42]. Ces ligands P,N sont respectivement capables de former des complexes à 5 et 6 centres avec les métaux de transition. Une optimisation de la réaction d'alkylation allylique par screening est ainsi lancée. L'influence de différents paramètres est étudiée, à savoir la nature du ligand, les effets de solvants, de concentration et le rapport métal/ligand. Les meilleures conditions expérimentales conduisent à 98 % d'excès énantiomérique dans la réaction test.

Conclusions

Les principales classes de ligands de type P,N existantes dans la littérature ont été présentées. Parallèlement à leur évolution perpétuelle, de nouvelles méthodes se développent actuellement, notamment la synthèse de bibliothèques de ligands et le screening qui permettent d'améliorer la rapidité des tests en catalyse.

Références

- [1] Osborn J.A., Jardine F.H., Young J.F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. A*, **1966**, p. 1711
- [2] Knowles W.S., Sabacky M.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, p. 1445.
- [3] Dang, T.P.; Kagan, H.B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1971**, 481.
- [4] *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ed. Ojima, I.; Second Ed.; **2000** Wiley-VCH, NY.
- [5] Inoguchi, K.; Sakuraba, S.; Achiwa, K. *Synlett* **1992**, 169-178.
- [6] Adams, R.D.; Chodosh, D.F.; Faller, J.W.; Rosan, A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2570-2578.
- [7] Akermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S. *Organometallics* **1987**, *6*, 620-628.
- [8] Gavrilov, K.N.; Polosukhin, A.I. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 661-682.
- [9] von Matt, P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566-568. Sprinz, J.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769-1772. Dawson, G.J.; Frost, C.G.; Williams, J.M.J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149-3150.
- [10] Helmchen, G.; Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336-345.
- [11] Shnyder, P.; Koch, G.; Prétôt, R.; Wang, G.; Bohnen, F.M.; Krüger, C.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887.
- [12] Sammakia, T.; Stangeland, E.L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6104-6105.
- [13] Sudo, A.; Yoshida, H.; Saigo, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3205-3208.
- [14] Ripa, L.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 595-602.
- [15] Evans, P.A.; Brandt, T.A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9143-9146. Kündig, E.P.; Meier, P. *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1360-1370.

- [16] Gilbertson, S.R.; Genov, D.G.; Rheingold, A.L. *Organic Lett.* **2000**, *2*, 2885-2888. Shintani, R.; Lo, M.; Fu, G.C. *Organic Lett.* **2000**, *2*, 3695-3697.
- [17] Bergner, E.J.; Helmchen, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 419-423.
- [18] Gao, J.-X.; Yi, X.-D.; Xu, P.-P.; Tang, C.-L.; Wan, H.-L.; Ikariya, T. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 290-295.
- [19] Trost, B.M. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 355.
- [20] Kubota, H.; Koga, K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6689-6692.
- [21] Hayashi, M.; Takaoki, K.; Hashimoto, Y.; Saigo, K. *Enantiomer* **1997**, *2*, 293-296.
- [22] Polosukhin, A.I.; Gavrilov, K.N.; Bondarev, O.G.; Korostylev, A.V.; Petrovskii, P.V.; Davankov, V.A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 89-95.
- [23] Burkhardt, U.; Baumann, M.; Togni, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 155-159.
- [24] Jalil, M.A.; Fujinami, S.; Nishikawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1091-1098.
- [25] Jang, H.Y.; Seo, H.; Han, J.W.; Chung, Y.K. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5083-5087.
- [26] Newkome, G.R. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2067-2089. Espinet, P.; Soulantica, K. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 499-556.
- [27] Arena, C.G.; Nicolo, F.; Drommi, D.; Giuseppe, B.; Faraone, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2251-2252.
- [28] Son, S.U.; Jang, H.-Y.J.; Han, J.W.; Lee, I.S.; Chung, Y.K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 347-354.
- [29] Ito, K.; Kashiwagi, R.; Iwasaki, K.; Katsuki, T. *Synlett* **1999**, 1563-1566.
- [30] Brunel, J.M.; Constantieux, T.; Buono G. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8940-8942.
- [31] Constantieux, T.; Brunel, J.M.; Labande, A.; Buono, G. *Synlett* **1998**, 49-50. Brunel, J.M.; Del Campo, B.; Buono, G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9663-9666. Delapierre, G.; Constantieux, T.; Brunel, J.M.; Buono, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2507-2511.
- [32] Delapierre, G.; Brunel, J.M.; Constantieux, T.; Buono, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 1345-1352. Delapierre, G.; Achard, M.; Buono, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4025-4028.
- [33] Deschamps, B.; Ricard, L.; Mathey, F. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 17-22.
- [34] Braunstein, P.; Naud, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 680-699.
- [35] Jeffrey, J.; Rauchfuss, T.B. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658-2666.
- [36] Vriesema, B.K.; Kellogg, R.M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2049-2052.
- [37] Yang, H.; Alvarez, M.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1721-1722.
- [38] Mino, T.; Shiotsuki, M.; Yamamoto, N.; Suenaga, T.; Sakamoto, M.; Fujita, T.; Yamashita, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1795-1797.
- [39] Degrado, S.J.; Mizutani, H.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 755-756.
- [40] Gilbertson, S.R.; Wang, X. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475-6478.
- [41] Burgess, K.; Lim, H.-J.; Porte, A.M.; Sulikowski, G.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 220-222.
- [42] Hou, D.-R.; Burgess, K. *Organic Lett.* **1999**, *1*, 1745-1747.



G. Delapierre



G. Buono

Guillaume Delapierre¹ est docteur et ingénieur chimiste et **Gérard Buono**² est professeur et ingénieur chimiste au laboratoire de Synthèse Asymétrique de la faculté Saint Jérôme à Marseille*.

* ENSSPICAM, UMR 6516 « Synthèse, Catalyse et Chiralité », avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.

¹ Tél. : 04 91 28 27 35. Fax : 04 91 28 27 42.

² Tél. : 04 91 28 86 81. Fax : 04 91 28 27 42.

E-mails : gdelapierre@netcourrier.com ; buono@spi-chim.u-3mrs.fr

Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman

Philippe Colombari

Summary

Non-destructive remote Raman spectrometry analysis of antique ceramics

Certification by leading experts is generally made on the basis of stylistic analysis and on a personal feeling forged through the five senses. More objective proofs are mandatory. We demonstrate the utility of Raman spectroscopy as a technique for the characterisation of ancient ceramics. Easy discrimination is made from the spectra of the body crystalline phases, the nanosized pigments and from the spectral components of the enamel (glaze, paint and glasure). However, silicate glasses are built with more or less connected SiO₄ tetrahedron. The addition of fluxing ions breaks the Si-O linkages and the degree of (de)polymerisation is determined by the relative intensity of the Si-O bending and stretching modes. The components of these Raman massifs are well correlated to the glass structure and hence to the used technology. Selected porcelains, celadons, stonewares, faiences, potteries and glasses representative of the different production technologies used in the Asian, Islamic and European worlds were studied.

Mots-clés Key-words

**Archéologie, céramiques, verre, pigments, Raman.
Archaeology, ceramics, glass, pigments, Raman.**

Aussi compétent soit-il, l'avis d'un expert reste subjectif. Une analyse scientifique, neutre et rapide est désirable. Une certification objective est maintenant possible dans de nombreux cas grâce aux progrès de la spectroscopie Raman, une spectroscopie optique permettant d'analyser sans contact la matière. Les prodigieux développements des systèmes de détection CCD et des micro-ordinateurs rendent la technique efficace pour une analyse des matériaux utilisés dans le domaine des arts et de la culture : pierres (semi)précieuses, pigments picturaux, verres et céramiques. Les dernières générations de spectromètres, avec leur source laser incorporée, sont transportables au cœur des musées ; l'appareil vient à la pièce alors qu'autrefois un transport de l'objet vers le laboratoire – ou un prélèvement – était indispensable. La diffusion Raman est une méthode d'analyse déjà très utilisée pour l'étude des systèmes complexes : microélectronique, composites pour l'aviation et l'espace, systèmes biologiques...

La diffusion Raman

La spectroscopie Raman, du nom du physicien indien qui publia les premières expériences sur l'analyse de liquides dans les années 30 – l'application aux solides fut faite quasi simultanément par Y. Rocard, le père du ministre – repose sur le phénomène d'absorption de la lumière par la matière et sa modulation par les vibrations des atomes (et donc de leur nuage électronique). L'amplitude et la fréquence des vibrations dépendent des masses respectives de chaque atome, de la nature des liaisons chimiques inter-atomiques, de la température... La mesure du spectre Raman selon différentes conditions optiques (géométrie, polarisation de la

lumière d'excitation) permet de déterminer la structure cristalline car les symétries cristallines imposent un nombre fini, et calculable, de modes de vibration. Un spectre Raman se présente comme une succession de bandes – ou modes – d'intensité et largeur variables, véritable empreinte digitale du matériau analysé. Usuellement, l'unité de mesure n'est pas la fréquence f (de l'ordre des téraHertz, 10^{12} Hz) mais le nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ (en cm^{-1}). Les mouvements les plus énergétiques correspondent aux vibrations des atomes le long de la liaison chimique appelée mode d'élongation (stretching) ou de respiration, et ils sont observés à haute valeur du nombre d'onde. Cette valeur est fonction de la masse respective des atomes en jeu, la fréquence augmentant quand la masse en mouvement diminue. Ainsi, le nombre d'onde du mode d'élongation d'une liaison Si-O sera observé vers $900\text{-}1\,000\text{ cm}^{-1}$, celui de Zr-O vers $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ et celui d'une liaison O-H pourra aller de 800 à $3\,700\text{ cm}^{-1}$, selon la force de cette liaison. De même, pour les liaisons entre atomes de carbone qui peuvent être simples, aromatiques, doubles ou triples, les nombres d'ondes seront respectivement proches de $1\,330$, $1\,400\text{-}1\,600$, $1\,650$ et $2\,000\text{ cm}^{-1}$. Il en est de même pour les autres modes de vibration des entités « moléculaires » utilisées pour décrire la matière : mode de déformation angulaire (« bending »), de libration (rotation partielle), d'oscillation de translation. Ces derniers modes, très dépendants de la compacité de la structure, peu énergétiques, sont déterminés en intensité et en nombre d'onde par l'organisation à longue distance (structure). Ils fournissent une information très complémentaire de la diffraction des rayons X. Ils permettent par comparaison avec le spectre infrarouge de déterminer si la structure de la phase examinée

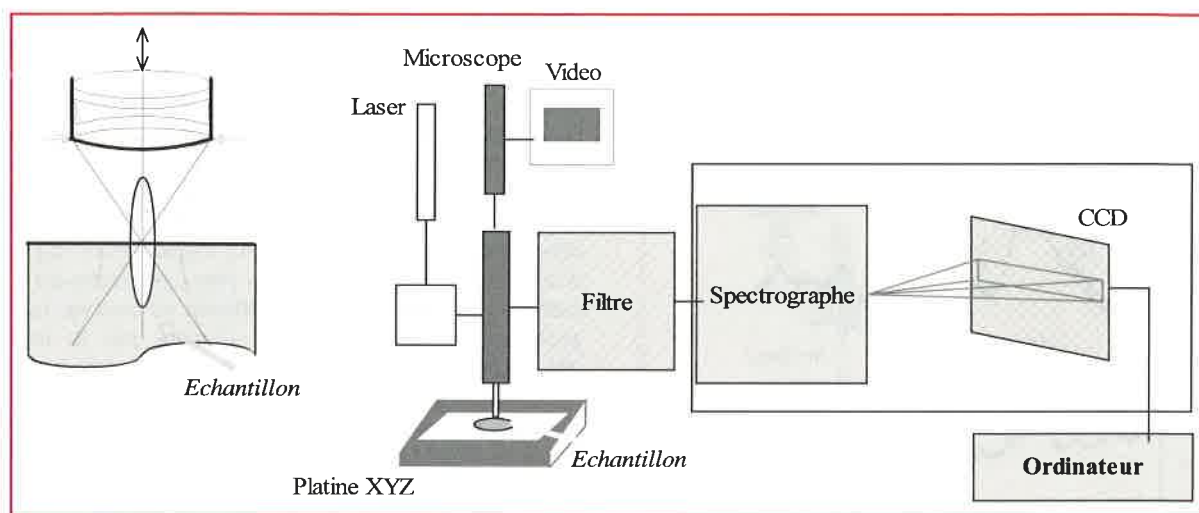


Figure 1 - Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

L'objet à analyser est illuminé par la lumière monochromatique, polarisée d'un laser, la zone analysée étant définie par l'optique d'illumination (objectif type appareil photo ou microscope longue focale). La lumière diffusée avec échange d'énergie (diffusion inélastique « Raman ») ne représente qu'une faible proportion de la lumière diffusée ($\sim 1/1000000000$) ; elle est collectée par l'optique d'illumination elle-même (microscope, montage en retour : zone analysée quelques μm^2 , en surface, quelques dizaines de microns en profondeur – voir détail –, cette dernière résolution pouvant être améliorée en utilisant un « microscope » confocal) ou par une deuxième optique (à 90° généralement pour l'analyse macro : zone analysée quelques mm^2). Le premier étage du spectromètre est un filtre qui élimine la lumière diffusée élastiquement, par diffusion Rayleigh, le second (voire le troisième étage si besoin) permet de projeter et d'étaler le spectre sur le détecteur, une matrice CCD à haute sensibilité.

est centro- ou non centrosymétrique, information capitale pour la résolution des structures par diffraction des RX.

L'intensité Raman sera maximale pour les liaisons fortement covalentes et ce d'autant plus que les atomes seront riches en électrons périphériques. Au contraire, l'intensité sera quasi nulle pour des systèmes très ioniques. La description moléculaire utilisée ci-dessus pour des raisons didactiques n'est pas toujours opérationnelle, mais le nombre de modes et leur symétrie restent calculables. Un schéma de l'instrumentation Raman est donné figure 1.

Les spectroscopies vibrationnelles utilisant différentes sources de « lumière » (infrarouge, visible (effet Raman), neutrons, électrons) ont des avantages et contraintes différentes. L'interaction se faisant avec les dipôles électriques, les spectres IR sont larges, les phases minoritaires peu observables, mais les spectres IR sont faciles à obtenir ; par contre, les possibilités d'optique IR étant réduites, l'analyse ne peut être locale, la zone analysée par un « microscope IR » est de l'ordre de la centaine de microns² alors qu'un microscope Raman a une résolution de l'ordre du micron. Les autres spectroscopies vibrationnelles ne s'appliquent qu'à des cas particuliers (HREELS, monocouches) et utilisent des appareillages très spécifiques (réacteurs nucléaires pour la spectroscopie neutronique, canons à électrons pour l'HREELS). Outre la faible largeur des bandes, le principal avantage de la spectroscopie Raman est son mode d'excitation par une lumière visible (en fait, le domaine de travail est un peu plus large que le domaine de sensibilité de l'œil, allant de l'ultraviolet au proche infrarouge), domaine où l'optique et la détection sont remarquablement efficaces. Ainsi, dans l'analyse d'une porcelaine, il sera possible en utilisant des optiques appropriées d'illumination et de collection de la diffusion, d'analyser sélectivement, sans contact, l'émail de petit feu surmontant une couverte de grand feu, cette couverte et le tesson, voire si besoin un éventuel engobe ou un dépôt sous

couverte. Chacune de ces composantes pouvant être spécifique d'une technologie, leur combinaison pourra être un moyen d'identification objectif.

Les techniques « scientifiques » d'analyses de céramiques et de verres nécessitent traditionnellement des prélèvements : analyse élémentaire par voies chimiques ou physiques, visualisation des microstructures par microscopie optique ou électronique, thermoluminescence (datation) ; sauf dispositif très spécial, la diffraction nécessite un broyage ou la préparation de la surface à analyser. Les techniques lourdes d'analyse nucléaire (par exemple l'accélérateur AGLAE du Musée du Louvre) sont efficaces pour une analyse élémentaire *in situ* mais coûteuses. Si, pour l'étude de la localisation du lieu d'extraction de certaines gemmes, ces dernières techniques sont difficilement remplaçables, les filons de ces phases rares ayant une signature particulière par leurs distributions d'élément-trace, son utilisation pour des matières premières comme les argiles, sables, feldspaths dont la genèse géologique comporte plusieurs étapes, n'est pas aussi efficace.

Identification Raman par les tessons

La différenciation entre une porcelaine tendre et une porcelaine dure est simple et rapide : le premier type de tesson donnera un spectre dominé par les bandes de phases comme la wollastonite (CaSiO_3) et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), alors que le quartz ou des phases minoritaires des sables, kaolins et argiles comme le rutile seront observés dans le spectre d'une porcelaine dure. La phase mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), signature des porcelaines dures, doit être visible ; mais sa faible section efficace Raman (les liaisons ionocovalentes y sont fortement ioniques) nécessite souvent une analyse en de multiples points pour trouver un endroit où la zone analysée ne contient pas trop de grains de quartz, voire de feldspath incomplètement dissous dont les spectres

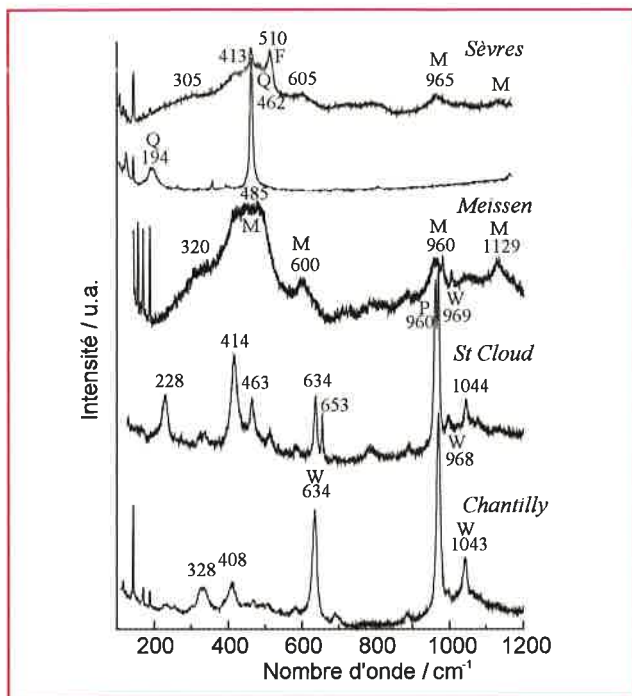


Figure 2 - Spectres Raman de quelques tessons typiques de porcelaines tendres (Chantilly, Saint-Cloud) et dures (Sèvres, Meissen). Les bandes principales du quartz α (Q), des feldspaths résiduels (F), de la mullite (M), de la wollastonite (W) et du phosphate tricalcique (P) sont notées. Les raies très fines en-dessous de 200 cm^{-1} sont des parasites du plasma laser.

intenses peuvent masquer celui de la mullite à un œil non exercé. Ce problème est facilement résolu par la soustraction des contributions gênantes avec un logiciel approprié. Le jeu de composantes spectrales pouvant être obtenu sur une surface déterminée et les intensités respectives des phases présentes sont en soit une signature de la production. Une détermination préalable des informations quantitatives sur des échantillons de référence, à l'origine indiscutable, est alors l'étape indispensable pour constituer une base de données auxquelles les spectres obtenus sur des pièces « douteuses » pourront être confrontés. La *figure 2* montre des spectres représentatifs d'échantillons de porcelaines conservés à la Manufacture nationale de Sèvres. Les marqueurs des porcelaines tendres et dures sont évidents. Les phases principales ne sont pas les seules permettant d'identifier un tesson. Des phases secondaires comme la cristobalite, la trydimite, phases formées lors de la cuisson ou résiduelles comme le rutile, l'anatase, des amphiboles, le zircon, phases suffisamment réfractaires et inertes pour ne pas avoir été dissoutes lors du processus de frittage, peuvent aussi être des signatures d'un type de cycle thermique, ou d'un lieu de production ou d'approvisionnement en matières premières.

Identification Raman par les glaçures et couvertes

Les émaux sont des verres dont la base aluminosilicatée constitue le squelette. Initialement formés de tétraèdres SiO_4 tous connectés par leur sommet dans le verre de silice ; la substitution de certains ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} ou B^{3+} compensée par l'incorporation d'ions alcalins (Na^+ , K^+), alcalino-terreux (Ca^{++}) ou plombeux (Pb^{++}), entraîne une

dépolymérisation. Certains tétraèdres ne sont plus connectés que par 3, 2, 1 oxygènes ou même restent isolés, comme dans la séquence tecto-phylo-inno-néso-soro-silicatas des phases cristallines. Ces modifications dont l'effet est bien connu sur des paramètres physiques tels que la température de fusion, la viscosité, la dilatation... entraînent aussi des modifications profondes du spectre Raman : modifications des intensités relatives des modes de déformation et d'élongation Si-O, déplacement du nombre d'onde des modes d'élongation. Ainsi, le spectre du quartz – comme de la silice amorphe, phases où tous les oxygènes sont donc « pontants » – est dominé par le mode de déformation vers 500 cm^{-1} , seules la largeur et les composantes variant avec la structure, alors que les phases dont la structure est à base de tétraèdres peu connectés, la forstérite Mg_2SiO_4 par exemple, montrent un spectre Raman dominé par le mode d'élongation Si-O vers 850 cm^{-1} . Ces modifications spectrales proviennent de la variation de la distance entre atomes et de la charge effective portée par les ions oxygène dans chacune des structures. Les travaux de différentes équipes sur de nombreuses phases aluminosilicatées (phosphates, borates...) ont démontré la validité de la décomposition des massifs Raman en sous-bandes spécifiques des différents types de tétraèdres : tétraèdre isolé « SiO_4 », paire Si_2O_7 , triangle Si_3O_9 , chaîne, ruban, plan, réseau tridimensionnel, tous ces types se résumant en cinq configurations appelées Q_0 (tétraèdre isolé ou SiO_4 , valeur moyenne $\sim 850\text{ cm}^{-1}$), Q_1 (un oxygène pontant ou $-\text{SiO}_3$ $\sim 950\text{ cm}^{-1}$), Q_2 (deux oxygènes pontant ou $=\text{SiO}_2$, $\sim 1015\text{ cm}^{-1}$), Q_3 (trois oxygènes pontant ou $=\text{SiO}-$, $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) et Q_4 (tous les oxygènes pontant, $=\text{Si}-$, $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$). Cette décomposition est aujourd'hui facilitée par les logiciels d'analyse et de traitement mathématique des données. La comparaison des spectres – une soustraction de « ligne de base », en particulier pour les pièces provenant de fouilles, est parfois nécessaire du fait de la fluorescence provoquée par des résidus organiques s'étant adsorbé à la surface des porosités ouvertes – permet de mettre en valeur aussi bien les différences que les ressemblances. Ainsi, dans l'analyse de couvertes de céladons datant des dynasties Ly et Trân (Vietnam, XIII-XV^e siècles), il a pu être mis en évidence la similitude des couvertes utilisées pour les productions de deux fours de la même province (autrefois appelée Hai Hung, maintenant Hai Duong) alors qu'un troisième utilisait un autre type d'émail. La *figure 3* compare les spectres d'ensemble et le détail du massif d'élongation Si-O pour différentes couvertes de la Manufacture nationale de Sèvres : pâte tendre « classique » (PT) ou d'un type enrichi en silice du XIX^e siècle (PTSi), pâte dure ancienne (PDA, époque Maquer) ou nouvelle (PDN, époque Salvétat). La forte intensité du massif d'élongation Si-O dans les pâtes tendres résulte de la dépolymérisation du réseau silicaté par l'ajout de plomb. Au contraire, les couvertes de pâtes dures restent très connectées et les composantes de tétraèdres peu connectés, en-dessous de 1020 cm^{-1} , sont peu intenses (*figure 4*) (le massif à 1400 cm^{-1} est dû à la présence de bore). L'identification de pièces nécessite, là-aussi, la construction d'une base de données, mais la construction de courbes de corrélations entre les paramètres chimiques, structuraux et thermiques des émaux (rapports des teneurs en formateurs de réseau (Si/Al), fondants ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{++} + \text{Pb}^{++}$)/réseau hôte ($\text{Al}^{+++} + \text{Si}^{++++}$), température de fusion voire coefficient de dilatation) et les paramètres Raman (intensités, nombres d'onde) est en cours. Les corrélations entre ces grandeurs et

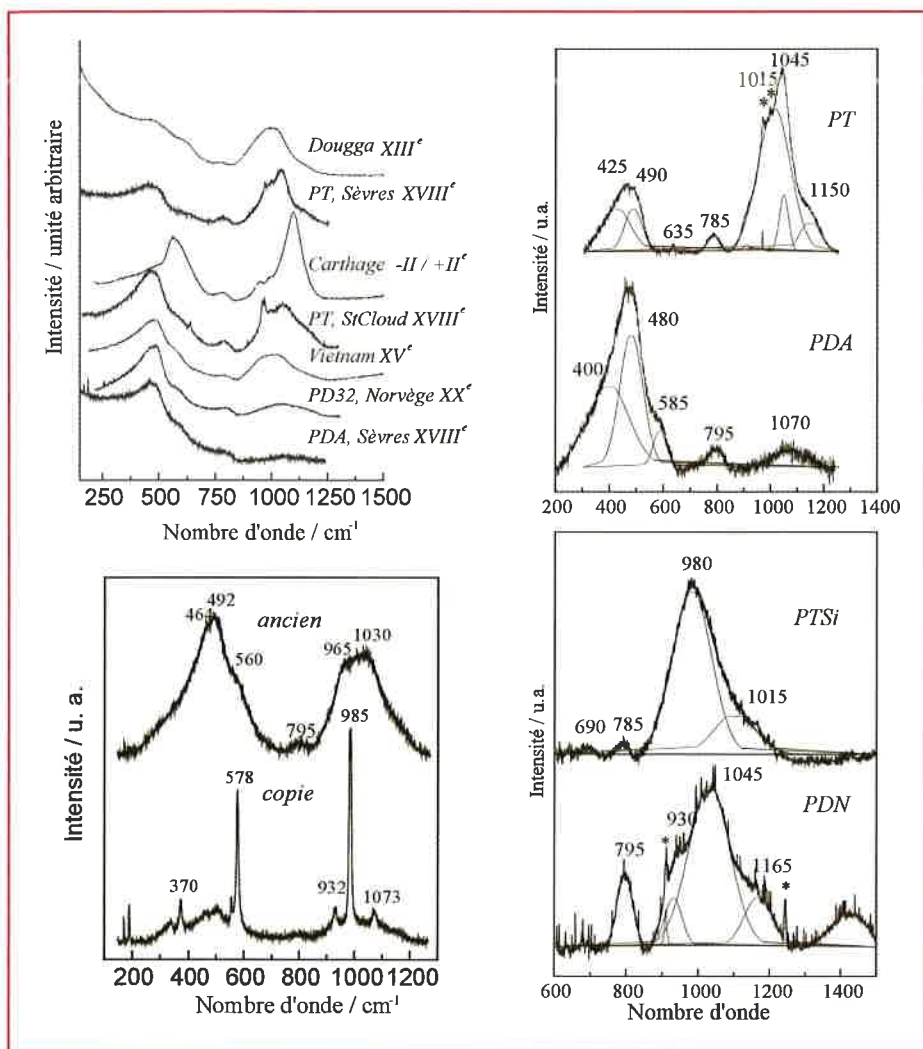


Figure 3 - Signature Raman d'émaux et verres de différentes époques et technologies. Exemple de décomposition de massifs d'élongation Si-O et de déformation pour quelques couvertes. Noter les variations d'intensités respectives des massifs et de leurs composantes (détail de la région spectrale d'élongation) selon le type de porcelaines : PT, pâte tendre de Sèvres (> XVIII^e) ; PTSi, pâte tendre siliceuse de Sèvres (> XIX^e) ; PDA, pâte dure ancienne et PDN, pâte dure nouvelle de Sèvres (> XIX^e). Les bandes marquées d'une * sont des contributions du tesson. Comparaison entre les spectres d'un céladon (XIII^e siècle, Nord Vietnam) et d'une copie moderne.

les paramètres Raman devraient être un bon outil d'analyse à distance, sans contact. La présence de phases résiduelles incomplètement digérées lors de la préparation de l'émail peut être utilisée comme source d'information : ainsi la présence d'anatase, un polymorphe naturel de TiO₂ qui se transforme en rutile vers 800-1 100 °C selon la taille des grains et le cycle thermique est la preuve que la matière analysée n'a pas été chauffée au-delà de 1 200 °C.

La présence ou l'absence de wollastonite dans les céladons du Vietnam est un critère pour reconnaître les imitations (figure 3). La qualité d'un émail céladon provient de la « profondeur » et de la luminosité de l'éclat de l'émail. La dispersion de très petites bulles ou de petits cristaux, c'est-à-dire d'une phase dont l'indice optique est différent de celui de la matrice vitreuse, induit une forte diffusion qui, à la limite d'un effet opaline, donne profondeur et luminosité à l'émail. A ce jour, tous les céladons Ly (XI-XII^e siècles) et Trân (XII-XIV^e siècles) examinés mettent à profit les bulles formés à la réaction interfaciale émail/tesson alors que les imitations utilisent une dispersion de wollastonite.

Identification Raman par les émaux colorés

La coloration d'un émail provient soit de la dissolution d'un ion dont la liaison chimique absorbe dans le visible (Cu⁺⁺, par exemple), soit de la présence d'une phase colorée (par des ions), (nano)cristalline dispersée dans l'émail incolore, cette phase ayant été incorporée dans l'émail (pigment) ou résultant de sa précipitation lors du refroidissement, l'émail ayant été saturé en certains éléments. Pour un même ion, la couleur « exacte » sera fonction de la géométrie du site que l'ion occupe dans la phase cristalline, parfois aussi de la présence dans le voisinage d'atomes ou de défauts spécifiques. Pour une même composition de la matrice, la couleur dépendra de la cristallinité. Ceci est bien connu pour les verts Victoria, les pinks mais aussi le vert et le bleu égyptien où le passage du vert au bleu se fait par cristallisation de la cuprorivaite (CaCuSi₄O₁₀). On aura une signature Raman différente et cette signature permettra d'identifier la « phase » colorante. Dans le premier cas où un ion est dissout dans une matrice vitreuse, le spectre Raman de la couverte colorée restera identique à celui de la même couverte transparente (ces émaux sont parfois appelés « couleur transparente »). Des couleurs difficilement discernables à l'œil pouvant être obtenues avec des combinaisons d'éléments différents, les spectres Raman seront très informatifs.

La couleur blanche peut résulter de la présence d'une sous-couche (engobe) ou d'un tesson blanc, l'émail surmontant étant transparent, ou bien provenir de la nano-précipitation d'une phase ayant un indice optique élevé (cassitérite (SnO₂), rutile (TiO₂), zircon (ZrSiO₄), voire zircone (ZrO₂)), solution assez efficace pour masquer la couleur du tesson. Toutes ces phases ont des spectres Raman reconnaissables au premier coup d'œil, obtenus en des temps de comptage de quelques secondes à quelques minutes, selon le spectromètre et l'échantillon, ces phases étant très covalentes et/ou constituées d'atomes riches en électrons.

La couleur verte peut résulter de la présence d'ions spécifiques (Cu⁺⁺, Cr⁺⁺⁺), de leur combinaison (simultanément Fe⁺⁺ (bleu) et Fe⁺⁺⁺ (jaune-rouge) ou bien de pigments (vert Victoria à base de chrome) ou combinés : une couche d'émail bleu (à base de Co par exemple) sera recouverte par une couche jaune (à base de jaune de Naples Pb₂Sb₂O₇ par exemple). De même, le jaune pourra être un jaune de Naples, un mélange d'oxydes de fer, un uranate de plomb... Toutes ces combinaisons identifiables par leur spectre Raman constituent une signature caractéristique.



Figure 4 - Courbe maîtresse du rapport des massifs de déformation Si-O (A_{500}) et d'élongation (A_{1000}) mesurant le degré de polymérisation du verre et donc sa température de fusion pour un vaste ensemble d'émaux et de verres des premiers siècles de notre ère à aujourd'hui : gC, verres de Carthage ; Timour, émail bleu d'une brique du mausolée de Bibi Khanum à Samarcand ; IDG : glaçures de poteries islamiques de Dougga, ITZ : de Termez et du Sind (Route de la Soie) ; SVR : couvertes de porcelaines de Sèvres ; IMRF : glaçures et émaux de productions d'Iran et de Syrie ; VHL : émaux céladon de Ha Lan, Nord-Vietnam ; VCL : couvertes de porcelaines de Chu Dâu Nord-Vietnam ; StC : émaux des manufactures de Saint-Cloud et NG production moderne d'émaux de pâte dure. Photos d'objets ayant servi à construire la courbe : de haut en bas, à droite, porcelaine dure du XVIII^e, France, du XV^e siècle, Vietnam, céladon de Hà Lan, XIV^e siècle, Vietnam, émaux de pâte tendre de la Manufacture de Saint-Cloud (décor bleu sous-émail) et à gauche, de Mennecy (XVIII^e), perles et anneaux de verre de Carthage (<IV^e siècle), céramiques islamiques provenant des fouilles de Fostat (Égypte, mais alors importées, -XIV^e siècle). La céramique du bas est une céramique lustrée, une dernière cuisson provoquant la diffusion puis la précipitation de nanocrystallites d'argent et/ou de cuivre (©photos Ph. Colombar, Coll. Particulières sauf Saint-Cloud et Mennecy, Musée national de Céramique, Sèvres).

Un spectre peut aussi être la démonstration claire d'une imitation, certains éléments chimiques et nombre de pigments datant du XIX^e ou même seulement du XX^e siècle. L'œil étant un remarquable instrument d'analyse, les grains de pigment doivent être de très petite taille (100 nm au plus) afin que l'œil ne puisse discerner une hétérogénéité, la qualité d'homogénéité de la couleur étant généralement recherchée. De plus, l'effet très étudié ces dernières années par les chercheurs en physique du solide, de déplacement du gap d'absorption électronique avec la taille et la cristallinité était déjà mis à profit, empiriquement, par les anciens : la belle couleur rouge-orangé de certains dessins des porcelaines

de Meissen est obtenue par un broyage extrêmement fin de l'oxyde de fer (α Fe_2O_3). Le spectre Raman est très sensible à la taille et au degré de cristallinité des phases analysées. Il est facile de comprendre que la vibration des atomes situés à la surface ou auprès de la surface d'un grain sera affectée par l'arrangement particulier des liaisons chimiques à et près de la surface. La figure 5 montre une sélection de spectres de pigments anciens.

Exemple d'analyse

La figure 6 présente le jeu de spectres pouvant être utilisé pour une identification : l'exemple est un bol semblant à l'œil être une pâte tendre. Or, le spectre du tesson est sans discussion celui d'une pâte dure, modérément cuite et peu kaolinitique, puisque les bandes du quartz et de feldspaths résiduels sont bien visibles. Aucune des bandes caractéristiques d'une pâte tendre n'est observée. L'émail vert est obtenu par superposition d'un émail bleu – bande caractéristique vers 820 cm^{-1} – recouvert par des grains de jaune de Naples (bandes intenses vers $140, 335$ et 450 cm^{-1}). Deux types de rouge sont utilisés : l'un qui tire sur le rose (grosse fleur) ne donne pas de spectre caractéristique (on n'observe que celui de la couverte) alors que le second (festsans près du bord) donne le spectre d'un rouge de fer (hématite, α Fe_2O_3). Le premier est un rouge à l'or. Le second montre une bande vers 1340 cm^{-1} relative à une excitation vibrationnelle magnétique (magnon). Cette bande est d'autant plus intense que les particules

d'oxyde de fer sont petites et bien cristallisées (rouge de fer de Meissen).

Perspectives

L'expérience acquise dans l'utilisation de cette technique permet déjà l'identification de nombreuses porcelaines, la base de données étant en cours d'enrichissement. Ses nombreuses possibilités et l'abaissement rapide du coût d'achat et de maintenance des appareils incitent de nombreux musées à s'associer avec les équipes compétentes. Ainsi en France, le Musée du Louvre s'est

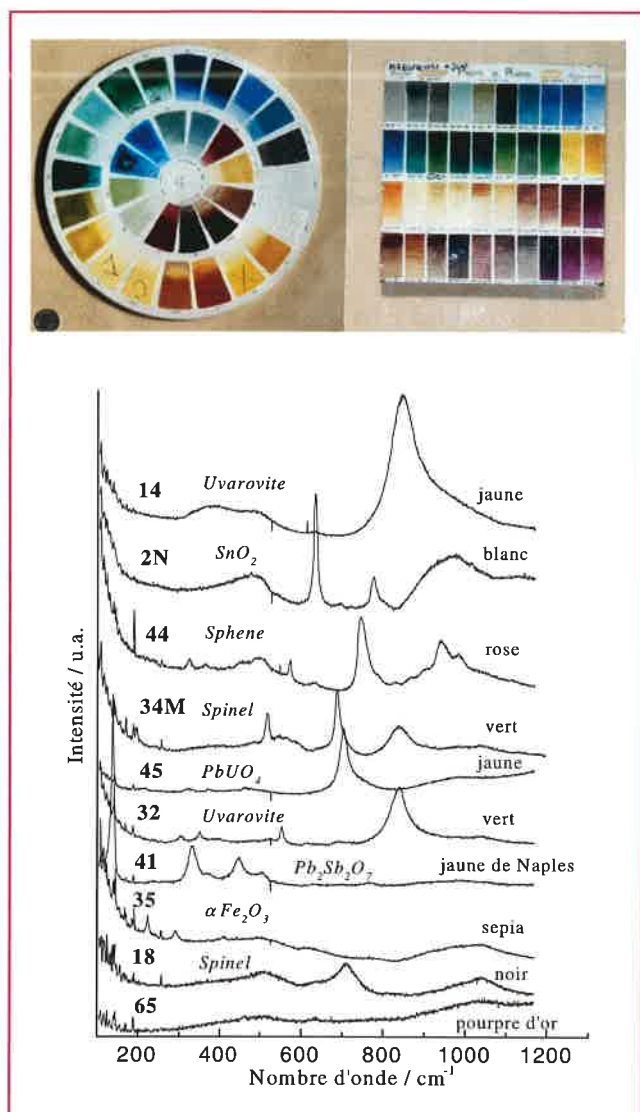


Figure 5 - Quelques spectres caractéristiques d'émaux de porcelaines blanc, jaune, vert, pink, noir et rouge. Les phases correspondantes sont indiquées. Les numéros de référence sont ceux des palettes de la Manufacture de Sèvres. (Photo Ph. Colomban, MNS).

associé au Laboratoire LADIR, Unité Mixte de Recherche 7075 (CNRS et université Pierre et Marie Curie) pour l'achat d'un système transportable. L'extraction de paramètres pertinents d'un ensemble de spectres complexes devient possible avec le développement de la mémoire et de la vitesse de travail des microordinateurs. Les corrélations entre les variations de chacune des composantes peuvent être déterminées par des algorithmes. Ainsi, la méthode de corrélation « 2D » permet de visualiser les composantes d'un spectre qui évoluent de concert. On obtient des images qui sont des signatures Raman d'une famille cohérente.

Remerciements

Ce travail initié dans le cadre d'une coopération entre le CNRS et ses homologues du Vietnam (CNST Dr Nguyen Quang Liem, professeur Vu Xuan Quang, CNSSH, professeur Ha Van Tan) s'est développé grâce à la participation de la Manufacture nationale de Sèvres (Mme F. Treppoz et MM. A. d'Albis et X. Faurel) et du Musée

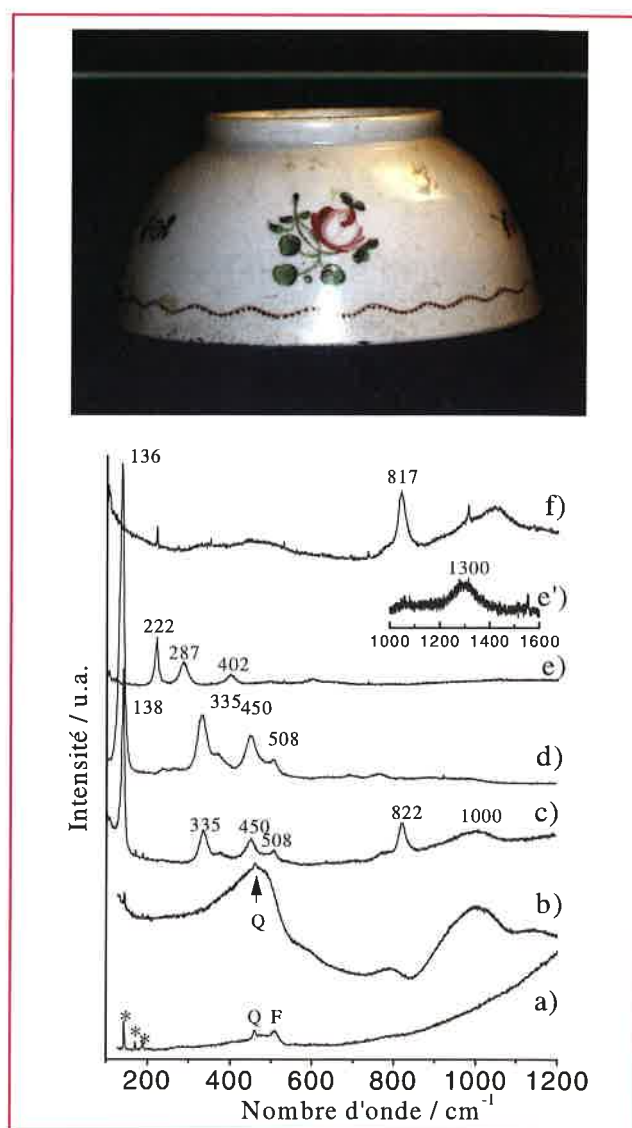


Figure 6 - Bol. Noter la fleur bleue à gauche, le feuillage vert, le feston et la fleur rouge. Les spectres correspondant du tesson (a), de la couverte (b) et des différentes couleurs (c-f) sont indiqués : vert (bleu (c)+ jaune (d)), rouge (feston (e, e') et bleu (f)) (* parasites du plasma laser). (Photo Ph. Colomban, coll. privée).

national de Céramique (Mmes A. Fay-Hallé et V. Milande). Tous mes remerciements à Me A.-M. Lagarde pour la réalisation des figures et à M.G. Sagon pour l'enregistrement des spectres.



Philippe Colomban

est directeur de recherche au CNRS et consultant auprès de l'ONERA. Il anime le Groupe des nanophases et solides hétérogènes du Laboratoire de dynamique, interaction et réactivité du CNRS et de l'université Pierre et Marie Curie à Thiais*. La principale activité du groupe est l'étude Raman *in situ* de systèmes complexes (composites pour l'aviation, systèmes électrochimiques...).

* LADIR-UMR7075 CNRS et Université Pierre et Marie Curie, 2 rue Henry-Dunant, 94320 Thiais.
Tél. : 01 49 78 11 05. Fax : 01 49 78 11 18.
E-mail : colomban@glvt-cnrs.fr

Chimie analytique et expertise judiciaire

Alain Karleskind et Jean-Pierre Wolff

Cet article a été publié en deux parties dans la revue *Experts*, n° 51 - juin 2001 (p. 17-26) et n° 52 - septembre 2001 (p. 27-32).

Le développement de la chimie s'est appuyé sur celui d'une chimie plus spécialisée et plus discrète, mais néanmoins essentielle : la chimie analytique. Après sa création, cette discipline a connu pendant une cinquantaine d'années un développement continu étonnant. Après une longue période de lente évolution, l'apparition des techniques instrumentales d'analyses, lui a ouvert au milieu du XX^e siècle d'extraordinaires possibilités. La chimie analytique s'est avérée être un outil dont la Justice a eu fréquemment à utiliser les services dans le cadre de procès d'assises ou de correctionnelles. L'appel au chimiste auquel il est de plus en plus souvent fait recours également dans le cadre de procédures civiles, en raison de l'utilisation des produits chimiques dans les activités les plus diverses, a conduit les auteurs à faire le point sur l'histoire de la chimie analytique et de ses applications à l'expertise judiciaire. La seconde partie de cet article s'efforcera de mettre en évidence l'influence de ces évolutions sur l'expertise judiciaire.

Après avoir exposé trois procès d'Assises dont l'issue dépendait des résultats des analyses et des conclusions qu'en tiraient les experts, les auteurs exposent les difficultés que peuvent rencontrer ceux-ci dans l'exécution de leurs missions.

Celles-ci, au cours d'une lente évolution, ont eu pour origine l'identification des poisons puis la mise en évidence des fraudes et altérations des aliments, enfin la recherche des causes de désordres et de litiges dans les diverses activités industrielles.

Mot-clés

Chimie analytique, expertises judiciaires, histoire, chimistes illustres, procès célèbres, répression des fraudes, contrefaçons, litiges techniques.

Histoire de la chimie analytique

Dès la seconde moitié du XVII^e siècle, la physique était une science au sens actuel du terme.

Les lois de la réfraction étaient connues depuis Descartes. De 1660 à 1686, Mariotte qui peut être considéré comme l'un des fondateurs de la physique expérimentale énonçait les principes de l'hydrodynamique, les lois de la compressibilité des gaz et de la déformation élastique des solides, Huygens les lois de la chute des corps dans le vide et celles de la force centrifuge, Newton la loi de la gravitation universelle.

Dès le début du XVIII^e siècle, des baromètres, des thermomètres permettaient de déterminer facilement et avec précision la pression atmosphérique et la température.

La physique avait su tirer de l'expérience des lois fondamentales. La chimie, elle, n'était encore en 1775 qu'un art qui se rapprochait plus de l'alchimie¹ que d'une science.

La chimie ne s'est dégagée de l'alchimie qu'en renonçant à l'hermétisme et en s'efforçant de toucher un auditoire aussi vaste que possible.

Cette prise de position a probablement été initiée par Paracelse à Bâle dès 1526.

Palissy en France donna, de 1560 à 1575, des conférences publiques de chimie. Puis, les cours de chimie se multiplièrent au XVIII^e siècle autour du Jardin du Roi et des Facultés (Montpellier en 1667, Paris en 1696).

Au XVIII^e siècle, le besoin d'établir une cohérence entre les observations et les résultats accumulés fit très vite admettre,

comme une vérité fondamentale, la notion de phlogistique proposée par Stahl en 1723.

La phlogistique était le principe fondamental du feu et était, au même titre que l'eau, l'air et les terres, un des quatre éléments constitutifs des corps.

Cette théorie empêcha, très probablement, Cavendish, Priestley, Sheele et Black, de tirer toutes les conclusions possibles de leurs travaux sur l'air et le gaz carbonique (qualifié à l'époque « d'air fixe »).

Lavoisier en analysant l'air en 1777, puis l'eau en 1783 et en prouvant par la synthèse l'exactitude de ses analyses démontra l'inanité de la théorie du phlogistique.

En publiant en 1787 avec Berthollet, Fourcroy et Guyton De Morveau une nouvelle nomenclature chimique, débarrassée du langage hermétique de l'alchimie², Lavoisier ouvrit la voie à une chimie expérimentale, rationnelle et analytique.

La chimie analytique issue de l'alchimie, de la pharmacologie et de certaines technologies comme la métallurgie, l'orfèvrerie et la céramique leur doit :

- la majeure partie de l'équipement de laboratoire disponible au XVIII^e siècle ;
- certaines méthodes de séparation, de purification ou de transformation comme la décantation, la filtration, la dessiccation, la calcination, la distillation et l'extraction ;
- des connaissances empiriques mais notables sur divers éléments comme l'arsenic, le soufre, le phosphore, cinq acides, trois bases et quelques sels.

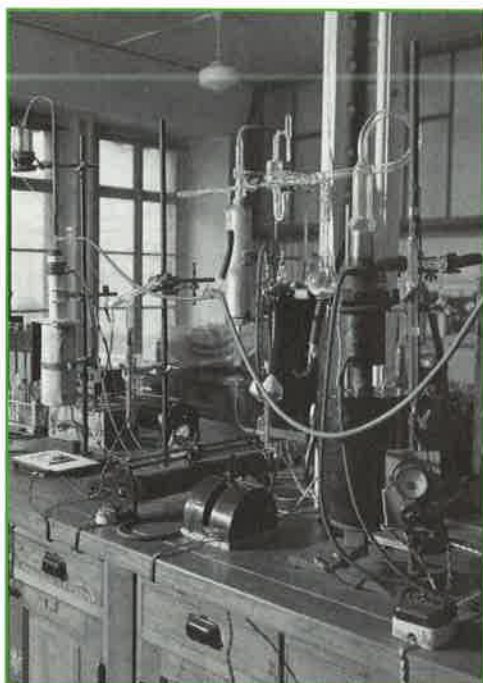


Figure 1 - Ancien laboratoire de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris (ENSCP, DR).

Les techniques de laboratoires vers 1777

Le matériel

Les moyens de chauffage bien que très différents des nôtres par la nature de l'énergie utilisée, sont analogues à eux : fourneaux, fours, mouffles, bain-marie, bains de sable ou de limaille. Tous sont placés sous une hotte.

Les calories sont généralement fournies par le bois, le charbon de bois ou l'huile. Pour obtenir de très hautes températures, certains chimistes utilisaient déjà l'énergie solaire sous forme de miroirs concaves ou de lentilles qu'ils appelaient le « verre ardent ».

Les vaisseaux (qui sont dénommés aujourd'hui verreries) sont essentiellement constitués de cornues, de ballons, de ballons avec une, deux ou trois tubulures, de flacons avec ou sans tubulure (dont certains possèdent des bouchons rodés) en verre ou en cristal, des tubes, des capsules obtenues en sciant le fond des ballons.

Pour améliorer la résistance de ces vaisseaux, le verre vert et « l'engobage » ou « lutage » sont utilisés.

A ces récipients, viennent s'ajouter pour les calcinations, des creusets en terre cuite, en porcelaine, en argent ou en platine et pour les distillations des alambics en métal, en terre ou en verre où la condensation se fait par refroidissement à l'air ou à l'eau, ainsi que des thermomètres.

Les broyages, nécessaires à la préparation des échantillons ou des réactifs, sont faits à l'aide de mortiers en bronze, en porcelaine, en marbre, en agate ou en porphyre.

L'analyse des gaz impose l'emploi de cuves à mercure ou à eau, équipées de façon à permettre la récupération quantitative des gaz formés lors des combustions ou réactions chimiques.

Un appareil « pneumato-chimique » permet de faire le vide et est indispensable pour étudier tous les produits gazeux.

Enfin, deux instruments sont essentiels pour faire de véritables analyses et vérifier la loi de la conservation de la matière, établie par Lavoisier : la balance et le trébuchet.

Dans ses travaux sur l'air et l'eau, Lavoisier appréciait le 1/10 de « grain », soit environ 5 mg.

Les méthodes et les réactifs

• Les méthodes fondamentales toujours employées sont :

- la dessiccation (extrait sec),
- la calcination (cendres),
- la précipitation : par exemple, précipitation du « précipité blanc » (Calomel) par l'adjonction d'une solution de sel marin à une solution nitrique de mercure,
- la distillation conduite au bain-marie pour les corps plus volatils que l'eau et au bain de sable pour les autres. La distillation fractionnée bien qu'observée semble avoir été peu utilisée ;
- la dissolution, terme qui désigne trois processus totalement différents :
 - . la dissolution d'un solide dans un liquide (l'eau ou l'alcool), par exemple, le sel marin dans l'eau ;
 - . la dissolution d'un solide dans un liquide à la suite d'une réaction chimique, par exemple, la dissolution de l'argent dans l'acide nitrique ;
 - . la dissolution par mélange de deux solides après leur fusion, par exemple, les alliages ou l'attaque des minerais par la potasse fondue.

• Les réactifs

Le mot n'est pas employé mais les chimistes de cette époque ont à leur disposition :

- trois bases : la potasse, la soude et l'ammoniac ;
- quatre acides minéraux : « l'acide marin » (chlorhydrique), « l'acide nitreux » (nitrique), l'acide phosphorique, « l'acide vitriolique » (sulfurique) ;
- au moins un acide organique : l'acide « acéteux ou vineux » (acétique), connu comme moins fort que les acides minéraux ;
- un grand nombre d'oxydes métalliques, dont la chaux utilisée dans l'eau de chaux comme réactif analytique ;
- deux solvants organiques « l'esprit du vin » (alcool éthylique) et l'éther sulfurique ;
- au moins deux indicateurs colorés, révélateurs de l'acidité : le tournesol et le sirop de violette.

Ils utilisaient, en outre, de très nombreux sels, surtout organiques comme les tartrates et disposaient de dix-sept métaux dont le mercure.

Leurs résultats constituaient un début de chimie analytique mais visaient plus à préparer et à purifier des corps qu'à établir leur composition. Bien que disposant de balances et de trébuchets, les chimistes de l'époque ne donnaient jamais d'indications pondérales relatives au rendement de leurs préparations ou à leur composition.

Les travaux de Lavoisier

Au début des années 1770, Lavoisier étudiait la combustion et le « calorique ».

A cette époque, de nombreux chimistes dont Macker et Rouelle, s'intéressaient au comportement à la chaleur du diamant. Était-il inaltérable comme le pensait la plupart des joailliers ou brûlait-il comme semblaient l'indiquer certaines expériences ?



Figure 2 - « La révolution chimique » (illustration datant de 1890).

Celles-ci étant faites sur des poids très inférieurs à un carat (soit moins de 200 mg), il était difficile d'affirmer que le chauffage avait lieu en l'absence de toute trace d'air et que la disparition partielle ou totale du diamant lorsqu'elle était constatée était due à une sublimation et non à une combustion.

Pour résoudre ce problème, Macker demanda le concours de Lavoisier qui pouvait disposer d'un « verre ardent » permettant d'atteindre des températures très supérieures à celles des autres moyens de chauffage.

L'expérience eut lieu en présence de Macker et de Buffon en utilisant un matériel en cristal spécialement conçu pour cela. Les résultats obtenus ne purent pas être, à l'époque, interprétés clairement. Cependant, ils montraient l'analogie de comportement du diamant et du charbon, leur résistance à la chaleur en l'absence d'air, leur combustion totale en présence d'air et leur transformation totale en gaz troublant l'eau de chaux.

Tout ceci prouvait que le diamant est du carbone pur mais cette conclusion ne fut pas formulée.

Quelques années plus tard, en deux expériences décisives, Lavoisier établissait les bases de la chimie contemporaine en inventant l'analyse élémentaire.

L'analyse de l'air faite en 1777 en établissant le bilan pondéral du chauffage du mercure en présence d'un volume et d'un poids connus d'air et par l'analyse de l'oxyde rouge de mercure qui s'est formé.

Lavoisier en conclut que l'air est constitué par un mélange de deux « fluides élastiques » ou gaz :

l'un, qui éteint les combustions qui tue les animaux et qu'il appelle azote ;

l'autre, qui permet les combustions, s'est combiné au mercure pour donner l'oxyde rouge et qu'il appelle oxygène. Ces deux gaz sont en volume dans le rapport 73/27.

L'analyse de l'eau est obtenue en 1783 par décomposition à haute température de l'eau par le charbon.

Cette décomposition conduit à l'obtention de gaz carbonique et d'un gaz inflammable que Lavoisier appelle hydrogène.

Le gaz carbonique est composé par 72 % en poids d'oxygène et 28 % de carbone. Il en résulte que l'eau est constituée par 84 % d'oxygène et 16 % d'hydrogène³.

Ce résultat paraît sans doute dérisoire aux yeux des spécialistes de l'analyse élémentaire, mais compte tenu des moyens et des connaissances de l'époque, il est révolutionnaire.

Lavoisier confirma ses résultats en faisant la synthèse de l'eau par combustion dans un eudiomètre de l'hydrogène dans l'oxygène.

Lavoisier multiplia les analyses élémentaires et établit que les acides organiques sont constitués d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, la teneur en carbone étant en excès par rapport à l'oxygène.

Il a réalisé un bilan pondéral de la fermentation qui établit de façon rigoureuse :

la loi de la conservation de la matière et la composition élémentaire (y compris l'azote) du gaz carbonique, de l'alcool, de l'eau, de l'acide acétique, des sucres, de la levure.

La publication en 1787 par Lavoisier, Berthollet, Fourcroy, Guiton De Morveau de leur nouvelle nomenclature apporta aux chimistes non seulement une simplification considérable⁴ mais aussi la possibilité d'avoir une vue d'ensemble sur les résultats déjà acquis.

Dès 1787, Berthollet déterminait la composition de « l'acide prussique » (cyanhydrique) et de l'hydrogène sulfuré (par la suite, il mettra en évidence les facteurs permettant de rendre complètes les réactions incomplètes, ouvrant ainsi la voie à l'étude des réactions réversibles).

La publication par Lavoisier en 1789 de son « *Traité élémentaire de chimie* » apporta aux chimistes un véritable manuel de laboratoire, commençant par la thermométrie et la calorimétrie et décrivant la manière d'étudier les gaz (comportement des modèles de calcul de correction en fonction de la température et de la pression). Ensuite venaient les moyens mécaniques de préparation des échantillons et de séparation sans chauffage (tamisage, filtration, décantation) puis les techniques de séparation avec l'aide de la chaleur (évaporation, cristallisation, distillation, sublimation), puis les dissolutions des métaux, l'étude de la combustion et pour terminer des tables de constantes.

La chimie analytique au XIX^e siècle

Gay Lussac et Thenard perfectionnèrent les techniques d'analyse ainsi que Chevreul.

En onze publications de 1813 à 1823, celui-ci établit la composition des corps gras qui (à l'exception du glycérol isolé par Sheele), était complètement inconnue⁵.

La publication par Chevreul en 1823 et 1824 de deux ouvrages (« *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale* » puis « *Considérations générales sur l'analyse organique* » confirma l'importance de ses travaux pour la chimie analytique.

Ces résultats remarquables avaient été obtenus grâce à l'analyse élémentaire et à des techniques de fractionnement basées sur la gravimétrie, longues et difficiles à mettre en œuvre.

Ceci prouvait que l'analyse ne devait pas, malgré ses progrès, se limiter à ces deux types de méthodes et qu'il fallait rechercher des méthodes plus simples et plus rapides. A la seule gravimétrie allait rapidement s'ajouter la volumétrie généralement plus rapide et d'une exécution plus facile.

La nouvelle nomenclature – quels que soient ses mérites – n'avait pas répondu à toutes les questions.

En particulier, si à l'époque de sa parution, les chimistes connaissaient au moins vingt-six acides différents, ils n'étaient pas sûrs de l'origine de leur propriété acide.

Au début du XVII^e siècle, Glaubert avait déjà observé la force relative des différents acides. En 1774, Rouelle avait défini les sels comme le résultat de l'action d'une base sur un acide. En 1786, Guyton De Morveau estimait que la notion d'acide est fondamentale. Lavoisier soutenu par Berthollet attribuait l'acidité à l'oxygène (c'est d'ailleurs pour cela qu'il l'avait baptisé oxygène).

Mais, « l'acide marin » posait un problème. Davy en 1811 prouva qu'il ne contenait pas d'oxygène. Il fallut attendre 1838 pour que Liebig montre que l'acidité était liée à l'hydrogène et 1898 pour qu'Arrhenius fournisse une théorie précise de l'acidité.

La publication par Dalton en 1807 d'une théorie atomique impliquant que la combinaison de deux corps simples doit renfermer un atome de chacun d'eux, conduisit Berzelius à publier en 1818 une première table des masses atomiques (basée sur l'oxygène et non sur l'hydrogène), utilisant une représentation symbolique des éléments par une ou deux lettres, représentation qu'il avait proposée en 1814. C'était la base de la théorie des équivalents. La formule de l'eau était HO.

Malgré les travaux d'Avogadro et d'Ampère, il en sera ainsi pour les chimistes jusqu'à ce que Canizaro leur fasse abandonner la théorie des équivalents en 1860.

Wurtz s'efforça en France de faire abandonner la théorie des équivalents. Mais l'hostilité de Berthelot⁶ fit que pour les chimistes français, la formule de l'eau resta HO et ne devint H₂O qu'en 1890 !

Les progrès de la chimie et de l'industrie chimique pendant la première moitié du siècle furent considérables, comme le montre le « *Cours élémentaire de chimie* » de Regnault publié en 1859 : les grandes lois de la chimie ont été établies, plus de soixante éléments ont été identifiés, ainsi que la plupart de leurs composés minéraux.

En chimie organique, les alcools, les aldéhydes, les cétones sont connus ainsi que les dérivés chlorés, bromés, iodés du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et des corps plus complexes comme les mercaptans et les cacodylates⁷.

La chimie analytique a bénéficié de ces progrès.

L'analyse élémentaire perfectionnée par J.-B. Dumas et Liebig permet de connaître la formule brute de tous les composés organiques, y compris les amines et les dérivés azotés. Les dosages volumétriques se substituent aux dosages gravimétriques, par exemple le dosage de l'argent par une solution de chlorure de sodium ou celui du chlore « actif » dans l'eau de Javel par l'anhydride arsénieux.

Marsh a proposé dès 1836 une méthode de dosage de l'arsenic qui jouera très vite un grand rôle dans les procès criminels.

Fresenius proposa en 1841 une méthode d'analyse qualitative en chimie minérale, basée sur la solubilité des sulfures qui restera la méthode d'analyse qualitative jusqu'à ce que G. Charlot mette au point en 1942 une méthode basée sur l'utilisation rationnelle de complexes et de précipités colorés spécifiques.

Ce n'est qu'à la fin du siècle que les méthodes volumétriques furent proposées pour mesurer quantitativement les fonctions acides, alcools, esters, aldéhydes ainsi que certaines caractéristiques structurales des molécules organiques, comme l'insaturation des chaînes aliphatiques mesurée par l'indice d'iode⁸.

La chimie analytique au XX^e siècle

Après l'essor extraordinaire qu'elle avait connu au XIX^e siècle, la chimie analytique évolua plus lentement au début du XX^e siècle.

Ainsi, le recueil des méthodes utilisées par le Laboratoire Municipal de Paris et le Comité Consultatif d'Hygiène de France pour l'analyse des denrées alimentaires publiés par Girard en 1904 est pratiquement resté pendant la première moitié du siècle la base des analyses du service de la répression des fraudes et des expertises qui pouvaient en résulter. Les perfectionnements du matériel de laboratoire se limitaient essentiellement aux balances avec l'introduction des balances « amorties » (amortissement à air, puis plus tard, amortissement à huile) qui rendaient les pesées plus simples et beaucoup plus rapides.

La mise au point par Pregl⁹ des techniques de micro analyse permettant de travailler sur des prises d'essai inférieures à 5 mg permit d'étendre l'analyse à des domaines où il est impossible de disposer de prises d'essai importantes.

Mais une révolution se préparait dans les laboratoires de physique et dans quelques laboratoires de chimie : l'avènement des techniques instrumentales.

La théorie d'Arrhenius¹⁰ sur l'ionisation (1887) avait ouvert la voie aux techniques potentiométriques :

- la pHmétrie à la suite de la définition du pH¹¹ par Sorensen en 1909 ;

- la polarographie mise au point par Heyrovsky¹² en 1922.

La découverte de Tswett en 1906 de la séparation sur colonne d'inuline des colorants végétaux va servir de base à toutes les techniques chromatographiques qui vont se développer au cours du siècle.

L'étude des spectres d'émission et d'absorption par les physiciens conduira au développement de toutes les formes de spectrométries.

Ces techniques allaient devenir les méthodes de base de la chimie analytique dès que les fabricants de matériel de laboratoire mirent à la disposition des chimistes des instruments fiables, d'emploi facile et conduisant à des résultats reproductibles.

Cette évolution a commencé à la fin des années trente avec l'apparition des pH mètres à électrodes de verre, et de colorimètres (en lumière visible) à écrans, puis à réseau et enfin à prisme.

L'expansion des méthodes instrumentales, au cours de la seconde moitié du XX^e siècle, a été si rapide et si diversifiée qu'il est impossible d'en faire un exposé détaillé. Les principales d'entre elles regroupées en fonction des principes de base auxquels elles font appel, sont rappelées ci-après.

Potentiométries

Parmi ces techniques, il peut être cité :

- la pHmétrie qui permet l'étude des variations de pH, des réactions acido-basiques interprétées à l'aide de la théorie de Brønstedt (1923) et l'extension de la notion de pH aux solvants autre que l'eau (Kotliff, 1930) ;

- l'étude des réactions d'oxydoréduction ;
- la polarographie qui permet l'identification et le dosage des ions.

Spectrométries

La colorimétrie visible permet de doser, à l'aide de réactifs colorés, aussi bien des métaux que des composés organiques.

La spectrométrie ultra-violette permet d'identifier et de doser les corps ayant un spectre d'absorption dans l'UV (hydrocarbures aromatiques, anti-oxygènes ...).

La spectrométrie infra-rouge fournit des renseignements sur la structure des molécules organiques, et dans certains cas, permet leur dosage.

La spectrographie de masse : bien que le premier spectrographe de masse ait été réalisé par Aston en 1919, la méthode ne s'est développée en chimie analytique que lorsqu'elle a pu être couplée avec la chromatographie en phase gazeuse et permettre l'identification des composés élués.

La spectrographie Raman inventée en 1928 a maintenant perdu beaucoup de son intérêt en raison de la durée des déterminations.

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser en quelques secondes un métal, qualitativement connu, à des concentrations extrêmement faibles (inférieures à 1 mg/t). Elle a été proposée en 1955 par Walsh et Alkemade.

Les spectrométries d'émission, appliquées dès la fin du XIX^e siècle pour identifier les métaux, sont maintenant employées pour doser la teneur en plusieurs éléments sur une seule prise d'essai en utilisant des instruments équipés d'une torche à plasma permettant d'atteindre des températures de 6 000 à 10 000 °K.

La spectrométrie électronique, telle la spectrométrie proposée par Auger en 1928, la microscopie électronique à balayage équipée avec diode, ou la spectrométrie photo électronique telle l'ESCA ou de fluorescence X, ou encore la spectrométrie ionique telle la spectrométrie de décharge lumineuse ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), constituent un ensemble de techniques particulièrement adaptées à l'analyse de surface.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) basée sur les propriétés magnétiques des noyaux des atomes d'hydrogène permet dans les appareils dits « à basse résolution » de doser les liquides contenant de l'hydrogène (eau, huiles) dans un mélange de substances organiques solide ou pâteux, le dosage demandant que quelques minutes, et surtout de réaliser dans les autres cas des analyses de structure.



Figure 3 - Premier spectromètre de masse d'Aston (1877-1945).

Chromatographies

Les techniques chromatographiques ont connu dans la deuxième moitié du XX^e siècle un développement extraordinaire aussi bien par la variété des techniques mises en œuvre que par la qualité des résultats qu'elles permettent d'obtenir.

Toutes ont pour but de séparer les divers constituants d'un mélange complexe en utilisant les différences de l'une de leurs propriétés physiques (polarité, solubilité, tension de vapeur, ionisation, dimension moléculaire).

Ces séparations sont le plus souvent effectuées à l'aide de colonnes remplies d'une phase fixe traversée par un effluent contenant le mélange à analyser¹³ et concernant :

- les chromatographies d'absorption basées sur les différences de polarité des constituants du mélange ;
- les chromatographies de partage (basées sur les différences de solubilité) ;
- la chromatographie liquide haute performance (ou CLHP), forme perfectionnée des deux précédentes où les éluats traversent des détecteurs (réfractométriques, UV...) permettant de quantifier et parfois d'identifier les composés élués ;
- les chromatographies en phase gazeuse¹⁴ (basée sur les différences de tension de vapeur) avec toutes leurs variantes (colonnes remplies, colonnes capillaires, températures isothermes ou programmées) et leurs multiples systèmes de détection (catharomètre, thermistance, ionisation de flamme, capture d'électrons...);
- les chromatographies d'échanges d'ions qui utilisent comme phase fixe des résines échangeuses d'ions ;
- les chromatographies de perméation de gel qui séparent les molécules en fonction de leur encombrement stérique.



Figure 4 - Chromatographe en phase gazeuse Clarus™500 GC (PerkinElmer instruments).

Autres méthodes

Il peut être cité parmi les multiples méthodes mises à la disposition des analystes :

- l'extraction à contre courant, comparable à la chromatographie de partage, mais nécessitant un appareillage complexe ;
- l'électrophorèse combinant la chromatographie en couche mince à une réaction électrolytique ;
- la thermogravimétrie, application directe de la thermobalance perfectionnée par Chevenard en 1944 ;
- l'analyse thermique différentielle (ou ATD) qui est une méthode d'étude des changements d'états physiques d'un corps ou d'un mélange de corps.

Les méthodes biochimiques d'analyse

La très grande spécificité d'action des enzymes a incité à les utiliser comme réactifs, par exemple pour préciser la position d'une fonction ester sur un polyol.

La très grande spécificité et la très grande sensibilité des réactions antigène-anticorps a conduit les fabricants de réactifs à proposer aux analystes des « kits » de dosage spécifique : par exemple, pour le dosage de toxines (aflatoxines) dans les aliments.

La chimie analytique au XXI^e siècle

Au début du XXI^e siècle, quels sont les résultats obtenus par la chimie analytique ? Quels sont ses objectifs et quelles sont ses limites ? Dès 1824, Chevreul avait annoncé qu'elle trouverait des applications « à la médecine légale, à l'anatomie pathologique, à la physiologie et à la thérapeutique ».

Résultats

Née il y a moins de 250 ans de l'alchimie, elle est devenue une science exacte qui ne doit pas être une fin en soi mais s'affirmer comme un moyen de connaissance utile à la plupart des activités humaines.

Elle est indispensable dans les recherches scientifiques : l'isolement du Radium par Pierre et Marie Curie et Bemont en 1898¹⁵ nécessita la mise en œuvre des techniques de séparation de la chimie analytique.

Le développement de la biochimie moléculaire n'a été possible que grâce à l'existence des méthodes fines d'analyses des protéines et des corps gras.

Elle est indispensable dans l'industrie chimique comme dans l'industrie pharmaceutique à toute recherche et à la réalisation de toutes les synthèses.

Par exemple, la synthèse d'un produit naturel impose la connaissance de sa structure chimique aussi détaillée que possible. L'opération doit ensuite être précédée de l'étude analytique des réactions mises en œuvre pour optimiser les conditions de fabrication.

Enfin, il faut vérifier par l'analyse que le produit fabriqué est identique à son modèle.

Ceci prouve l'inanité de la querelle qui a opposé au XIX^e siècle Chevreul et Berthelot sur l'importance respective de la synthèse et de l'analyse en chimie.

Les deux sont indispensables et ils n'auraient pas pu en douter en pensant aux expérimentations de Lavoisier sur l'eau.

Dans les industries chimiques et pharmaceutiques, comme dans toutes les industries qui commercialisent leurs productions, il appartient au producteur de contrôler la qualité de ses produits.

Ce « contrôle qualité » comprend toujours une part plus ou moins grande d'analyses chimiques.

Fait par le producteur, il peut être vérifié par les pouvoirs publics.

Dans le domaine de la santé publique, la chimie analytique a joué et joue un rôle considérable.

C'est grâce à elle qu'ont été découvertes les vitamines, les hormones, la structure chimique des cellules, la nature des neurotransmetteurs...

Elle contribue quotidiennement à la santé publique par les innombrables analyses médicales demandées par les médecins, dont la plupart sont des dosages chimiques.

Elle sert - ou devrait servir - de base à toutes les études nutritionnelles qui n'ont de sens que lorsqu'elles reposent sur la connaissance exacte de la composition des aliments. Les aliments doivent être sains. Ils ne peuvent donc contenir de substances potentiellement dangereuses (résidus de pesticides, polluants accidentels...) qu'à des doses inférieures à celles estimées sans danger par les toxicologues.

Ce contrôle impose l'emploi de méthodes d'analyses très sensibles, puisque les limites admissibles sont très faibles (1 mg/kg ou 1 mg/t).

La pollution atmosphérique et la pollution des eaux ne peuvent être contrôlées que par analyses chimiques, le plus souvent entièrement automatisées.

Objectifs

Un certain nombre d'objectifs se dessinent nettement depuis la seconde moitié du XX^e siècle.

- La diminution du rôle de l'opérateur dans les différents stades de l'analyse

Les balances à deux plateaux (mécaniques) sont remplacées par des balances mono plateau (électroniques) qui suppriment la manipulation des masses et affichent directement le poids pesé, qui est souvent imprimé, voire capté et transféré informatiquement.

Les successions de séries de mesures ponctuelles sont remplacées par l'enregistrement de courbes (chromatogrammes, spectres...) Sur ces courbes, l'exploitation quantitative est faite par intégrations automatisée et informatisée.

Les instruments mis à la disposition des analyses sont de plus en plus mécanisés et informatisés. Le prélèvement de l'échantillon et son injection dans l'appareil sont automatiques. L'emploi de capteur spécifique permet dans de nombreux cas l'affichage direct du résultat.

- La diminution de la durée de l'analyse et du poids des prises d'essai

Initialement, la diminution de la durée de l'analyse n'a été qu'une conséquence des progrès des méthodes d'analyse.

Par exemple, des déterminations de composition qualitative et quantitative¹⁶, qui étaient presque des travaux de thèse et demandaient plusieurs jours de travail sont remplacées par des techniques instrumentales qui permettent d'avoir des résultats dans de très courts délais.

Sur le même principe, la diminution du poids des prises d'essai est spectaculaire. Aux centaines de grammes nécessaires, il a été substitué une prise d'essai de quelques dizaines de mg.

Un autre exemple de cette double tendance a été celui de l'introduction du « four graphite » en spectrométrie d'absorption atomique qui réduit la durée de l'analyse et permet de diminuer le poids de la prise d'essai.

- L'accroissement de la sensibilité des méthodes est considérablement accru par le couplage de plusieurs méthodes. Dans les années 40, la colorimétrie ne permettait pas de déceler des impuretés métalliques à des concentrations inférieures à 1 mg/kg.

25 ans plus tard, des polluants minéraux ou organiques pouvaient être décelés jusqu'à 1 mg/t. Actuellement, des concentrations de l'ordre de 1 mg/1 000 T peuvent être déterminées, soit des teneurs un million de fois inférieur à celles des années 40.

Mais détecter et *a fortiori* doser des quantités aussi infimes n'est pas sans problème. Cette sensibilité impose le respect

de procédures très lourdes, diminue considérablement la répétition des dosages qui deviennent comme le montrent les résultats d'analyses inter laboratoires des « évaluations » plus que des dosages.

L'intérêt technologique, nutritionnel ou économique du seuil de détection à un niveau aussi bas n'est en outre pas prouvé.

Conclusions

Née il y a un siècle, encore considérée il y a un siècle par beaucoup de chimistes comme un ensemble sans cohérence de « recettes », la chimie analytique est devenue une discipline indispensable dont l'emploi s'impose à toutes les activités techniques et scientifiques (à l'exception des mathématiques).

Néanmoins, pour que la chimie analytique donne tous les résultats qu'on est en droit d'en attendre, il faut qu'elle ne soit pas considérée comme une fin en soi mais comme le moyen de résoudre ou d'aider à solutionner les problèmes qu'on lui pose.

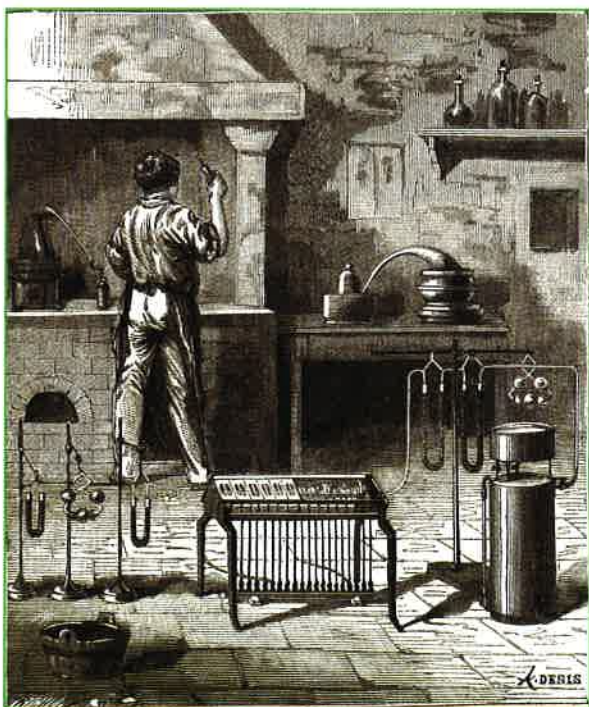


Figure 5 - Dosage du carbone et de l'hydrogène de substances organiques par combustion en présence d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb.

L'eau et le gaz carbonique qui en résultent sont recueillis dans des flacons eu U, préalablement tarés dont on détermine ensuite le poids, duquel on déduit celui du carbone et de l'hydrogène. L'appareil destiné à absorber l'eau se compose d'un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; celui pour absorber le CO₂ est un tube de Liebig rempli de potasse (illustration du XIX^e siècle).

La chimie analytique appliquée aux procédures pénales

Les procédures pénales concernent les mesures d'instruction mises en place par les Cours d'assises, les tribunaux de police ou correctionnels. L'expert intervient généralement

dans les phases d'enquêtes et d'investigations des juges d'instruction.

Les expertises dans les procédures d'assises

Ces expertises qui concernent les crimes, infractions les plus graves, ont souvent connu une certaine notoriété.

A la suite des travaux de Lavoisier, Chevreul, Thenard et Gay-Lussac, les progrès de la chimie analytique ont été suffisants pour que la Justice ait recours à elle pour étayer ses jugements.

• Un des premiers cas connu date de juillet 1837.

Un faux monnayeur, se disant alchimiste et se prétendant capable de fabriquer de l'or et de l'argent, récusait lors de son procès la déposition d'un chimiste attaché à la monnaie sur la composition de ses fausses pièces.

Il voulait un « *adversaire compétent* » capable de comprendre ses justifications et demanda que l'on fasse « *appeler Monsieur Thenard ou Monsieur Gay-Lussac : je les crois dignes de discuter avec moi* ».

Impressionné, le président de la Cour d'assises se laissa convaincre et fit demander Gay-Lussac.

A l'époque, celui-ci était professeur au Muséum d'Histoire Naturelle, directeur du « *bureau de la Garantie de la Monnaie* », député et auteur en 1832 d'une « *Instruction sur l'essai des matières d'argent par voie humide* ».

A la barre, Gay-Lussac réfuta les affirmations confuses de l'accusé qui déclarait que « *le métal, c'est de l'alcali, du carbone et de l'acide sulfurique* » ! Il accepta de procéder séance tenante à un examen qualitatif comparatif de la composition des fausses pièces et de celle d'un culot métallique retrouvé chez l'accusé.

Dans la journée, en deux heures, Gay-Lussac conclut à l'identité des pièces et du culot constitués par un mélange d'étain et de cuivre.

L'accusé qui avait en plus sur la conscience le meurtre de l'épicier qui avait détecté la fausse pièce, fut condamné aux travaux forcés à perpétuité après avoir été reconnu coupable avec circonstances atténuantes « *à l'espèce de folie qu'il a montrée dans les débats chaque fois qu'il a voulu discourir sur la chimie* ».

Ce procès n'eut un certain retentissement qu'en raison de la personnalité scientifique et politique de Gay-Lussac. Il ne souleva pas de façon durable l'intérêt de la population.

• Il n'en a pas été de même trois années plus tard, en 1840, lors du procès de Madame Lafarge.

Ce procès divisa à l'époque la France en deux camps : les partisans de l'innocence et ceux de la culpabilité de l'accusée. En 1919, les toxicologues discutaient encore de la validité des expertises réalisées à l'époque.

Au cœur de ce procès, les experts ont été confrontés à toutes les difficultés qui peuvent se présenter lors d'une expertise chimique : doute sur la représentativité des échantillons soumis à l'analyse ; difficulté pour le magistrat pour désigner un expert, notamment dans le ressort de sa juridiction ; demande de contre expertise ; demande de nouvelles expertises.

Charles Lafarge est mort le 14 janvier 1840 à son domicile de Brive dans des conditions suspectes, laissant présumer un empoisonnement à l'arsenic, diagnostiqué par l'un des trois médecins appelés à son chevet. Une autopsie fut pratiquée le 16 janvier par des médecins de Brive. L'analyse¹⁷ des prélèvements anatomiques limitée à l'estomac, ne permit pas à la suite d'une erreur de manipulation, de conclure formellement.

Les examens d'un lait de poule, d'une panade et d'une eau de fleurs d'oranger, saisis par le juge d'instruction chez les Lafarge, révélèrent par contre la présence d'arsenic. Le rapport d'expertise fut remis le 22 janvier. Madame Lafarge était arrêtée le 26 janvier. Son avocat vint consulter Orfila, doyen de la Faculté de Médecine de Paris et titulaire de la chaire de chimie médicale. Orfila critiqua le rapport des experts de Brive et suggéra d'utiliser la méthode de détection de l'arsenic, récemment proposée par Marsh.

Le procès de Madame Lafarge s'ouvrit à Tulle le 3 septembre 1840. L'avocat de la défense présenta l'étude d'Orfila et obtint facilement une nouvelle expertise. Le président de Barny désigna trois experts de Limoges, dont Dupuytren.

Le 5 septembre, les experts déclaraient ne pas avoir décelé d'arsenic dans des prélèvements anatomiques. Le procureur Decous, qui savait que les échantillons examinés avaient été conservés dans de mauvaises conditions et qui avait été alerté par la présence d'arsenic dans des aliments, demanda et obtint de la Cour une nouvelle analyse faite par tous les experts sur de nouveaux prélèvements de viscères et d'aliments.

Le 9 septembre, Dupuytren annonça au nom de ses confrères qu'ils n'avaient trouvé aucune trace d'arsenic dans le corps de Charles Lafarge, en utilisant la méthode de Marsh. Par contre, ils avaient trouvé de l'arsenic dans les aliments saisis chez l'inculpée. La Cour décida alors de faire venir Orfila et deux autres experts pour trancher la question. Orfila arriva à Tulle le 13 septembre avec son matériel et ses réactifs. Les analyses furent effectuées dans l'enceinte du Palais de Justice et Orfila présenta les conclusions des experts à l'audience du 14 septembre :

« Il y a de l'arsenic dans le corps mais l'estomac en contient environ douze fois moins que les autres viscères ; ce qui explique les résultats négatifs des expertises précédentes conduites sur des prises d'essais insuffisantes. Cet arsenic ne provient ni des réactifs ni de la terre du cimetière qui n'en contient pas ».

Parlant de la méthode de Marsh, Orfila ayant dit que son extrême sensibilité, lorsqu'elle était bien employée, permettait d'en trouver partout *« même dans les bras de votre fauteuil, Monsieur le Président »*, la défense reprit espoir et essaya de faire revenir Raspail devant la Cour. Il arriva trop tard ; Madame Lafarge venait d'être condamnée aux travaux forcés à perpétuité.

• Cent douze ans plus tard, en 1952, s'ouvrit à Poitiers un procès qui, par l'intérêt médiatique qu'il souleva, et par des difficultés analytiques rencontrées, évoque de façon étonnante le procès de Madame Lafarge. Il s'agit de celui de Marie Besnard accusée d'avoir empoisonné treize de ses familiers à l'arsenic.

Il comporte : une première expertise chimique qui montre la présence de doses importantes d'arsenic dans tous les corps exhumés, sauf un ; la contestation par la défense des conclusions de l'expertise, la terre du cimetière de Loudun étant chargée en arsenic (ceci avait été prouvé par une étude faite à la demande de la défense par deux chimistes réputés) et les corps exhumés y ayant séjourné de deux à vingt-deux ans ; une contre expertise décidée lors de l'audience du 21 février 1952 qui fut confiée à trois experts parisiens ; effectuée sur de nouveaux prélèvements, elle confirma la présence d'arsenic dans sept des corps exhumés et conclut à l'empoisonnement.

Devant la Cour d'assises de Bordeaux, la défense obtint le 1^{er} avril 1954 la déposition d'un toxicologue parisien

affirmant que la contamination des cheveux par l'arsenic pouvait être due à l'arsenic entraîné par les eaux de ruissellement. La Cour décida d'un nouveau renvoi et désigna trois nouveaux experts (dont F. Joliot-Curie). Ceux-ci confirmèrent les conclusions des experts précédents.

L'affaire revint devant la Cour d'assises de Bordeaux le 28 novembre 1961. Ébranlée par les travaux d'un toxicologue parisien et d'un spécialiste de la dynamique des sols sur la pénétration de l'arsenic dans les corps en décomposition, elle conclut que, compte tenu de la teneur en arsenic de la terre du cimetière de Loudun et du temps de séjour des corps dans cette terre, il était impossible de prouver qu'il y avait eu empoisonnement. En conséquence, Marie Besnard fut acquittée.

Heureusement, d'aussi âpres discussions sur les analyses et leurs interprétations sont très rares. Dans les procès d'assassinat par empoisonnement, l'analyse est essentielle. Elle permet d'identifier le poison et parfois de fournir des indications sur son mode d'emploi... mais elle est impuissante à identifier le coupable.

Dans le cas de crimes liés à l'emploi d'explosifs, en particulier les attentats, c'est encore une analyse chimique très spécialisée qui permettra d'identifier non seulement la nature chimique mais aussi, dans certains cas, la provenance de l'explosif¹⁸.

Enfin, la détermination de l'identité de deux ADN, faite par des spécialistes et utilisée maintenant dans la plupart des procès criminels, met en œuvre des techniques découlant des méthodes de la chimie analytique.

De manière plus générale, la chimie analytique dans les procès d'assises peut trouver d'autres applications par exemple pour l'identification d'un véhicule par l'analyse de sa peinture dans le cas d'un délit de fuite.

Les expertises pour les procédures correctionnelles

Il existe des expertises diligentées dans le cadre de procédures pendantes devant les tribunaux de police, traitant des faits relevant de contraventions ou d'infractions de caractère limité, par exemple l'identification de la peinture de graffitis avec celle portée par les vêtements de leur auteur présumé. Mais les expertises chimiques les plus fréquentes relèvent d'un cas particulier qui permet de suivre l'évolution en un siècle des conditions de l'expertise sous l'influence de l'évolution de la chimie analytique et des technologies. Il s'agit des expertises dans le cadre de la répression des fraudes.

C'est un cas particulier car les conditions de l'expertise ont été définies par la loi de façon rigoureuse. C'est la seule expertise où la dualité d'expert est obligatoire et où l'expert ne prend aucune part au prélèvement des échantillons qu'il devra analyser.

C'est à l'occasion de la lutte contre les fraudes alimentaires que le rôle de l'expert et les conditions de l'expertise chimique furent définies par une législation nationale : la loi du 1^{er} août 1905.

La fraude sur les produits commercialisés était connue depuis l'Antiquité. Selon Maxime Toubreau, directeur général de la répression des fraudes, à Rome, les édiles curules qui avaient la police des marchés et pouvoir de juridictions, obligeaient le vendeur à promettre indemnité en raison de vices qui viendraient à se révéler dans les choses vendues. En 1396, le prévôt de Paris publia une ordonnance pour préserver le beurre des mélanges ; en 1662, une ordonnance

interdisait de protéger le poisson de la corruption par des substances dangereuses ; en 1735, une ordonnance imposait sur les bouteilles l'indication de leur contenance.

Mais ce sont surtout les règlements corporatifs qui édictaient pour « *chaque profession les dispositions de nature à prévenir et réprimer les fraudes de toutes sortes* ».

Si des fraudes étaient découvertes, des peines infamantes frappaient le coupable : carcan, exposition publique, parfois même la peine de mort¹⁹.

En 1789, le régime corporatif fut aboli ; la législation révolutionnaire conféra « *aux municipalités... le pouvoir d'assurer la sécurité et la salubrité publiques par des arrêtés* ». Lorsque les fraudeurs étaient déferés aux tribunaux, ils tombaient sous le coup de sanctions pénales « *rendues plus sévères à mesure que les fraudes se multipliaient* ».

A partir de 1810, date d'établissement du Code pénal, l'article 423 du Code pénal punissait de peine correctionnelle les tromperies sur la nature et les quantités de toutes les marchandises.

A cet article, s'est ajoutée la loi du 27 mars 1851 qui punissait non seulement la tromperie mais les tentatives de tromperie et la détection de produits alimentaires falsifiés. La loi du 5 mai 1855 mit fin à une anomalie concernant les boissons falsifiées non nuisibles à la santé qui avaient échappé à la loi du 27 mars 1851.

Les progrès de la chimie analytique au cours du siècle ont permis la création de nombreux laboratoires municipaux à Paris puis dans les grandes villes de province. Ouverts au public, en particulier pour les analyses de lait, ils permettaient aux municipalités de contrôler à partir de données scientifiques le respect des lois et arrêtés.

Malgré cela, et bien que de nombreuses méthodes d'analyses des denrées alimentaires aient été connues²⁰, les fraudes prirent une telle ampleur qu'elles devinrent un problème de santé publique (mouillage du lait) et un problème socio-économique (la falsification des vins aurait été en partie responsable de la révolte des vigneron du Médoc en 1907). La prise de mesures répressives s'imposa (M. Toubeau).

Il n'existait pas en France de législation nationale comme c'était le cas en Angleterre depuis 1875, en Allemagne depuis 1879, en Belgique depuis 1890 et en Autriche depuis 1898. En Suisse, une société savante « la Croix Blanche » s'en préoccupait et une loi fédérale sera promulguée en 1905.

La loi du 1^{er} août 1905 remédia en France à cette lacune et organisa dans le détail tous les stades du contrôle et de la répression en définissant en particulier le rôle de l'expert et les modalités de l'expertise chimique : prélèvement de quatre échantillons ; analyse d'un échantillon par un laboratoire agréé ; en cas de non conformité, expertise contradictoire par deux experts désignés l'un par le juge, l'autre par le vendeur du produit contesté, sur une liste établie par le tribunal.

Les laboratoires agréés doivent obligatoirement utiliser pour l'analyse les méthodes officielles alors que les experts sont libres (individuellement) du choix de la méthode qu'ils mettent en œuvre²¹ se devant néanmoins de discuter en commun leurs conclusions et de dresser un seul rapport.

Le Ministère de l'Agriculture fut chargé de la mise en application de la Loi du 1^{er} août 1905 :

les conditions de prélèvement et d'analyse des échantillons et celles de l'expertise contradictoire sont définies par le décret du 31 juillet 1906 ; le service central de la répression des Fraudes est créé par le décret du 24 avril 1907.

La Loi du 25 juin 1908 étend aux pharmaciens, aux dépôts de médicaments et d'eaux minérales la loi du 1^{er} août 1905, mais l'inspection des pharmacies et des dépôts de médicaments ne pourra être faite que par des pharmaciens. Une circulaire précisera ultérieurement qu'ils doivent être pharmaciens de 1^{ère} classe (applicable au 1^{er} novembre 1908).

Le décret du 6 août 1908 étend aux substances médicamenteuses les règles concernant le contrôle des aliments. Il résulte de l'article 14 que si l'expert doit être pharmacien pour l'inspection des officines, il n'a pas besoin de l'être pour déterminer la toxicité d'un médicament ou pour dire si un produit est ou non un médicament (*An. Fraudes*, 1919).

Dans les années qui précèdent la guerre de 1914, une jurisprudence se crée concernant l'expertise.

En 1911, la Cour de Riom confirme que si la communication entre les deux experts est souhaitable, elle n'est pas obligatoire (*An. Fraudes*, 1911). Le président du tribunal de la Seine (F. Monier) dans un article des *Annales des Fraudes* (1911) rappelle l'impossibilité pour le juge de refuser la désignation du second expert.

L'apparition de nouveaux produits alimentaires (margarine, confitures industrielles...), le développement des industries agroalimentaires (laiteries, sucreries, conserveries, engrais chimiques...), l'apparition de nouvelles technologies compliquaient d'année en année la tâche des experts. Les listes dressées par les tribunaux ne faisaient pas mention d'une quelconque spécialité. L'expert devait être omniscient, ce qui forcément n'était pas toujours le cas. Cette constatation amena le Sénateur Cazeneuve (qui était lui-même expert et premier président de la société des experts chimistes en 1912) à présenter une proposition de loi instituant un diplôme d'État de chimiste expert (*An. Fraudes*, 1911). Cette proposition suscita beaucoup d'intérêt, fut discutée par une commission mixte de la Société d'hygiène alimentaire et de la Société des experts chimistes de France, récemment créée, qui exprima le souhait que le diplôme d'État ne soit pas obligatoire pour être expert et qu'il soit décerné à la suite d'études et d'examens à des élèves déjà pourvus de titres officiels. Ceci aboutit à la Loi du 6 juin 1913 suivie d'un arrêté créant une Commission chargée de fixer les conditions de scolarité, de fonctionnement, le programme d'études et d'examens de ce nouvel enseignement.

La guerre de 1914-18 semble avoir fait disparaître tout ce projet.

En 1918, l'enseignement général de la chimie a fait l'objet de discussions au sein de la Société des experts chimistes qui a souligné l'importance des travaux de laboratoire (*An. Fraudes*, 1918).

En 1919, la Société des experts chimistes a demandé la révision du montant des frais de justice, en d'autres termes, du tarif de l'expertise judiciaire. Le sujet semblait d'importance puisqu'il a été traité à huit reprises dans les *Annales des Fraudes* au cours de l'année 1920.

Le désir de créer des liens entre les experts chimistes européens s'est manifesté dès le début du siècle. Un premier congrès²² d'information sur la répression des fraudes se tint à Paris en octobre 1909, sous la présidence du Ministre de l'Agriculture, le Président du Congrès étant le professeur Bordas du service de la répression des fraudes.

La guerre de 1914 interrompit les relations internationales et il fallut attendre 1960 pour que l'association internationale d'expertise chimique organise des congrès annuels.

Au début du XX^e siècle, dire si un lait (ou un vin) était « mouillé » en utilisant une méthode d'analyse bien

définie ne présentait pour l'expert aucune difficulté analytique. Celles qu'il pouvait rencontrer étaient d'un autre ordre : il ne pouvait remplir sa mission que dans la mesure où il disposait d'un échantillon analysable... et ce n'était pas toujours le cas ; les cachets pouvaient avoir été brisés par négligence ou le flacon contenant l'échantillon être plus ou moins détérioré ; les détails et conditions de conservation des échantillons pouvaient rendre les résultats analytiques inexploitable.

Très rapidement, le développement des industries agroalimentaires et de la réglementation les concernant compliquèrent les problèmes d'analyse et d'interprétation des résultats.

Une autre difficulté est liée à la représentativité des échantillons. C'est le cas du contrôle des teneurs en contaminant d'origine naturelle du type des mycotoxines, comme l'aflatoxine dans les fruits secs. Les aflatoxines sont des toxines, parmi les plus cancérigènes sécrétées par de nombreuses moisissures (dont l'*Aspergillus flavus*). Des fruits secs, comme les pistaches ou les arachides, peuvent être contaminés. Mais la répartition de cette toxine est extraordinairement hétérogène. Une graine moisie peut en contenir des quantités plusieurs millions de fois supérieures aux doses tolérables. Un échantillon d'une centaine de grammes ne peut donc pas être représentatif. Il faudrait prélever des échantillons d'une dizaine de kilogrammes, ce qui est économiquement impensable mais néanmoins nécessaire. Il en est de même des OGM (organismes génétiquement modifiés) dans les céréales du type des maïs. Une troisième difficulté est liée au fait que la réglementation ne peut que suivre avec un certain retard les innovations technologiques. En l'absence d'un règlement précis, les conclusions tirées de l'analyse dépendront d'une appréciation personnelle.

Enfin, l'accroissement des quantités mises en œuvre dans les installations industrielles, l'allongement des canalisations dans les usines et les installations portuaires relativisent la notion de pureté et imposent des tolérances pratiques qui, lorsqu'elles sont commercialement acceptées, ne sont néanmoins pas précisées par la loi. Il en résulte fréquemment une spécialisation des lignes de production et des citernes de transports dédiées.

Le développement des emballages plastiques pourra conduire l'expert à étudier la migration des constituants de l'emballage dans le produit emballé.

Cette étude fait, bien entendu, appel aux techniques les plus performantes de la chimie analytique. Mais elle implique souvent des essais pratiques qui ne peuvent conduire à des résultats reproductibles que si ils sont exécutés dans des conditions normalisées. Ceci impose à l'expert de participer (ou au moins de suivre très attentivement) les travaux des organismes de normalisation (AFNOR²³, ISO²⁴).

Les procès dans le cadre de la répression des fraudes sont, dans la plupart du temps, ignorés du grand public.

Il n'en est pas de même de certains procès en correctionnel. Trois cas dramatiques d'empoisonnements collectifs de la seconde moitié du XX^e siècle ont largement retenu l'attention.

Un médicament contenant un dérivé de l'étain (le Stalino) s'est révélé toxique. L'expertise chimique a montré que la toxicité découlait d'une réaction non prévue de ce constituant avec un autre composant du médicament, réaction qui donnait naissance à un composé toxique.

Deux talcs de marques différentes ont entraîné la mort de plusieurs nourrissons. Les expertises chimiques ont permis

d'établir qu'il s'agissait dans les deux cas d'erreurs de fabrication. Dans un cas (talc Baumol), un sac d'anhydride arsénieux avait été confondu avec un sac de talc. Dans l'autre, une dose importante de bactéricide avait été introduite par erreur dans un talc qui ne devait pas en contenir (talc Morhange).

La réalisation de ces missions qui relève encore fréquemment du domaine :

- de la toxicologie (même s'il existe une tendance à distinguer la toxicologie de la chimie), sachant que les conclusions de l'expert reposent sur les résultats d'analyses chimiques ou physico-chimiques et qu'en effet, ce sont souvent des chimistes qui sont désignés pour étudier l'origine d'intoxication mortelle qui ne sont pas à l'évidence d'origine bactériologique ;

- du contrôle de la conformité des produits commercialisés aux réglementations où dans sa mission, l'expert aura à déterminer le caractère loyal et marchand, l'absence de toxicité de toute substance mise à la disposition des consommateurs (aliments, produits d'entretien, produits cosmétiques...) ainsi que la conformité aux appellations et étiquetages ;

pourra se heurter à un certain nombre de difficultés liées :

- au développement de plus en plus rapide des méthodes d'analyses qui deviennent de plus en plus performantes mais aussi de plus en plus onéreuses ;

- à la représentativité des échantillons soumis aux examens ;

- à l'existence, dans l'exploitation des résultats, de tolérances pratiques qui ne sont pas toujours reconnues ou précisées par la loi ;

- à l'adoption fréquente comme limites réglementaires des limites de sensibilité des méthodes les plus performantes.



Figure 6 - Nouveau spectromètre d'absorption atomique AAnalyst 200 (PerkinElmer instruments).

La chimie analytique appliquée aux procédures civiles

Ces procédures concernent :

- les tribunaux d'instance pour les affaires civiles de caractère limité (sommes inférieures à 30 000 F) ;

- les tribunaux de grande instance pour les affaires civiles qui ne sont pas du ressort des tribunaux spécialisés²⁵ (adoptions, divorces...)

- les tribunaux de commerce.

Échantillonnage

Contrairement aux expertises faites dans le cadre de la répression des fraudes, la dualité d'experts n'existe généralement pas. En outre, l'expert doit très souvent procéder préalablement à la mise en œuvre de travaux de laboratoire, aux prélèvements des échantillons ou y faire procéder sous son contrôle. L'opération n'est pas toujours simple²⁶, mais elle est essentielle. Quels que soient les progrès de la chimie analytique, les résultats d'une analyse ne peuvent avoir de signification que si l'échantillon analysé est bien représentatif de l'ensemble dans lequel il a été prélevé.

Réaliser des prélèvements représentatifs et significatifs :

- d'échantillons de revêtement des œuvres vives ou des parois des ballasts d'un navire ou d'une plate-forme offshore, voire des bardages d'une usine dont les subjectiles, les produits appliqués, les techniques de mise en œuvre peuvent relever de fabrications différentes, de l'intervention d'équipes multiples ;
 - d'échantillons de matériaux d'isolation, de revêtement de façades, de produits d'étanchéité fabriqués sur un même site industriel, pendant une longue période et ayant fait l'objet d'une mise en œuvre sur des sites disséminés et sur des subjectiles variables ;
 - d'échantillons de biens de consommations ou de produits alimentaires, pouvant imposer des démarches analogues à celles mises en œuvre lors des procédures de retour de fournitures défectueuses ;
- n'est pas un problème simple.

Dans tous les cas, la mise en place de démarche statistique, ainsi que la disposition d'informations sur l'existence de système d'assurance qualité et l'exploitation de traçabilité existantes CO²⁷ constitueront les outils devant être utilisés pour assurer une démarche significative et non critiquable.

Dans les procédures relatives aux procès en contrefaçon, l'expert est toujours accompagné lors du prélèvement des échantillons par un commissaire de police qui peut, le cas échéant, éviter une obstruction systématique de la part du contrefacteur présumé.

Analyses

Les expertises relevant des procédures civiles n'obligent pas, pour la réalisation des travaux de laboratoires à mettre en œuvre les méthodes d'analyses officialisées par les services publics²⁸.

Néanmoins, l'emploi des méthodes reconnues par des normes nationales (AFNOR, BSI, DIN, ASTM, AOCS)²⁹, communautaires (CEN) et surtout internationales (ISO) s'impose ainsi que leur mise en œuvre par des laboratoires disposant d'un système d'assurance qualité accrédité (en France par le COFRAC) au regard de la norme NF EN ISO/CEI 17025 (ex 45001) ou reconnu BPL (bonnes pratiques de laboratoires³⁰) ainsi que leur exploitation dans le cadre des réglementations et spécifications nationales ou internationales (Codex Alimentarius...).

Dans le cas des laboratoires, leur indépendance conduit en général à admettre de les laisser fonctionner seuls³¹ sous la direction de l'expert.

Dans tous les cas³², les opérations d'échantillonnages et de prélèvements comme les travaux de laboratoire doivent faire l'objet :

- d'un programme établi préalablement et contradictoirement, commenté, discuté précisément et validé avec et par

les Parties au niveau du choix :

- . des laboratoires et de leur système d'assurance qualité,
 - . des méthodes d'analyses ;
 - d'un rapport factuel, établi conformément à l'article 278 du NCPC diffusé pour avis et commentaires des parties, préalablement au dépôt du rapport de l'expert.
- Dans ses diverses interventions, dans le cadre des procédures civiles, le chimiste pourra être appelé à :
- effectuer des travaux d'analyses à titre de sapiteur pour l'assistance d'un expert judiciaire, par exemple dans le secteur de l'étude des œuvres d'art :
 - . l'analyse des pigments blancs mettant en évidence du blanc de titane (oxyde de titane) dans une toile du douanier Rousseau permettra de conclure qu'elle n'est pas de sa main : l'usage de ce pigment étant postérieur à sa mort ;
 - . la présence de stéarine dans une cire de Houdon permettra d'identifier un faux, l'emploi de la stéarine datant de 1831 et Houdon étant mort en 1828 ;
 - procéder à la détermination de la conformité aux normes de la teneur en soufre d'un fuel dans le cas de corrosion sur une chaudière ou des caractéristiques d'une eau chaude sanitaire dans un cas de corrosion sur un réseau de distribution ;
 - identifier des polluants dans l'eau, l'air ou les sols contaminés ou identifier des déchets.

Par suite des concentrations industrielles et commerciales ainsi que de l'évolution des technologies, le chimiste pourra voir sa mission porter, par exemple : dans les industries chimiques sur des problèmes de contrôles de procédés industriels, de contamination, de pollution de matières premières, de défaillances des produits fabriqués ou des process ; dans les industries agroalimentaires qui ne se limitent plus à la simple mise en œuvre des principes traditionnels mais à celle de pratiques élaborées tant dans la sélection des matières premières que dans le traitement des produits eux-mêmes (ultracentrifugation en laiterie, hydrogénation, fractionnement inter-estérification des huiles et des graisses, traitement de conservation par ionisation, désossage mécanique des viandes, conditionnement) sur des problèmes analogues ; dans le secteur du bâtiment où l'industrialisation a conduit au remplacement des matériaux traditionnels (en toitures, en huisseries et produits d'étanchéité, en revêtement de finition, en isolation) par des matériaux à usage spécifique dont la fabrication relève des industries chimiques, sur des problèmes de phénomènes d'incompatibilité ou de défauts de vieillissement ; dans le domaine de l'eau où le développement de la consommation conduit de plus en plus de la simple exploitation de ressources par captage à la mise en œuvre de techniques à caractère chimique, biochimique ou physique de régénération (traitement des eaux usées) ou de purification (dessalement), soulevant fréquemment des problèmes complexes de mise en œuvre ou de fonctionnement.

Dans nombre de ces cas, l'explication des causes et origines des désordres pourra relever du savoir du chimiste associé à celui des spécialistes originellement désignés.

Conclusion

Après deux siècles de tâtonnements, la chimie s'est dégagée de l'alchimie grâce aux travaux de Lavoisier ; ces derniers créèrent à la fin du XVIII^e siècle la chimie analytique et la synthèse chimique.

La chimie analytique, discipline nouvelle, connut en cinquante ans un développement remarquable et fut à la

base des progrès de la chimie au cours du XIX^e siècle. Dans la seconde moitié du XX^e siècle, l'apparition des méthodes instrumentales accrut de façon spectaculaire les possibilités de la chimie analytique.

Quelle que soit son importance, la chimie analytique ne doit pas et ne peut être une fin en soi mais un outil à la disposition de la plupart des activités humaines : connaissance de la matière vivante ou minérale, industries, commerces, médecine, pharmacologie, arts...

Comme l'avait prévu Chevreul, dès 1822, elle a trouvé une de ses importantes applications dans le cadre judiciaire : l'expertise chimique.

Initialement utilisée à l'occasion de procès criminels, l'expertise chimique fut définie et codifiée par la loi du 1^{er} août 1905, promulguée pour lutter contre la fraude et la falsification des denrées alimentaires. Dans ce domaine, l'expertise chimique n'a pas connu, en près d'un siècle, de transformations radicales³³. Par contre, dans les procédures civiles, le rôle du chimiste s'est profondément développé.

En effet, le remplacement des techniques traditionnelles, le développement de l'usage de produits industriels issus notamment des industries chimiques ont conduit et conduiront de plus en plus souvent à requérir son intervention, souvent conjointement à celles de spécialistes (ingénieurs, architectes...) pour déterminer les causes et l'importance du litige.

D'autre part, dans l'avenir, il est probable que le chimiste qui est devenu, depuis l'introduction des méthodes instrumentales d'analyses, un physico-chimiste, sera également un biochimiste. En effet, les progrès de cette discipline complémentaire de la chimie et de la physico-chimie lui conféreront probablement un champ d'application de plus en plus étendu.

Notes

¹Alchimie :

- Clément Duval et al., *Dictionnaire de la chimie et de ses applications*, Presses Scientifiques Internationales, Paris, **1959** : Doctrine de la transformation des métaux non nobles en or et en argent. Cette doctrine venue d'Égypte en Europe par l'Arabie était très en faveur au Moyen Age.

- *Dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française*, Paul Robert, **1967** : Science occulte, née de la fusion de techniques chimiques gardées secrètes et de spéculations mystiques.

²Cette nomenclature comporte un dictionnaire donnant l'équivalence entre les nouveaux termes et les anciens, plus ou moins dérivés du langage des alchimistes.

³Une autre expérience basée sur la décomposition de l'eau par le fer donne 85 % d'oxygène et 19 % d'hydrogène.

⁴Par exemple : l'oxygène était auparavant appelé « air déphlogistique », « l'air du feu de Scheele » : « air vital » ; l'azote : « air phlogistique », « air gâté », « air vicié », « mophète » ; le gaz carbonique : « air factice », « air fixe ».

⁵Par l'analyse élémentaire des fractions, séparées en fonction de leur solubilité, il montra que les corps gras avaient comme constituants principaux des acides gras saturés et insaturés de longueur de chaîne variable (de C₄ à C₁₈), et que ces acides gras étaient uniquement constitués de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Les compositions centésimales qu'il en a données sont très proches de celles qui ont été trouvées en 1989 sur ses échantillons conservés au Muséum et dont la pureté (déterminée par chromatographie en phase gazeuse en 1989) variait de 92 à 98 %.

⁶Qui était non seulement un grand scientifique mais aussi Ministre de l'Instruction Publique de 1886 à 1887.

⁷Dérivés organiques de l'arsenic.

⁸La première méthode de mesure ne fut proposée par Huble qu'en 1884.

⁹Ce qui lui valut le Prix Nobel en 1923.

¹⁰Ce qui lui valut le Prix Nobel de chimie en 1903.

¹¹Potentiel en ions hydrogène.

¹²Ce qui lui valut le Prix Nobel en 1959.

¹³La chromatographie sur couche mince (ou CCM) est une variante de la chromatographie sur colonne où la phase fixe n'est pas dans une colonne mais répartie en couche mince sur une plaque.

¹⁴Proposée par James et Martin en 1952 – Martin avait eu le prix Nobel en 1952 pour ses travaux sur la chromatographie de partage.

¹⁵Marie Curie obtint le Prix Nobel de Chimie en 1911 après avoir reçu, avec son mari, le Prix Nobel de Physique en 1902.

¹⁶Par exemple celles des acides gras constitutifs d'une huile végétale par chromatographie en phase gazeuse.

¹⁷Fait selon la méthode de Hahnemann (l'inventeur de l'homéopathie) – méthode peu sensible et peu sûre.

¹⁸Dans le cas de crime avec des armes à feu, la recherche de traces de poudre peut être parfois un moyen d'identification d'un suspect.

¹⁹En 1481, dans le Livradois, les falsificateurs étaient condamnés au pilori (E. Roux, *Science de la Vie*, 1913).

²⁰Le livre de Ch. Girard « *Analyse des matières alimentaires et recherche de leur falsification* » publié chez Dunod en 1902 ne comportait pas moins de 860 pages.

²¹Cette dernière disposition a été modifiée par la suite ; l'expert n'étant libre du choix de la méthode qu'en cas de carence des méthodes officielles qui sont maintenant celles de la CGDUMA (Commission Générale d'Utilisation des Méthodes d'Analyses) de la DGCCRE (Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes).

²²Après un premier Congrès sur l'aliment pur à Genève en 1902.

²³AFNOR : Association Française de Normalisation.

²⁴ISO : International Standard Organisation.

²⁵Il existe également des expertises chimiques pour les tribunaux des affaires de sécurité sociale : par exemple, dans le cas des litiges concernant des reconnaissances de maladies professionnelles, suite à des expositions à des substances dangereuses.

²⁶Réaliser un ou des échantillon(s) représentatif(s) du chargement d'un cargo transportant un minerai peut demander plusieurs jours de travail d'une équipe de personnes spécialisées et l'utilisation d'un matériel de prélèvements spécifique et lourd, dont la disponibilité ne peut exister que sur certains sites bien définis et dont la mise en œuvre en particulier postérieurement au déchargement peut être particulièrement coûteuse.

²⁷Y compris les systèmes de traçabilité descendante et ascendante.

²⁸Qui peuvent ne pas être des méthodes normalisées (voir note 21).

²⁹BSI : normes britanniques – DIN : normes allemandes – ASTM : normes US – AOC : American Official Chemical Society.

³⁰Les laboratoires d'analyses des spécialités pharmaceutiques relèvent de la qualification des laboratoires pharmaceutiques attribuée par l'Agence du Médicament.

³¹Pour des raisons d'efficacité et surtout de confidentialité notamment imposées par l'accréditation ou la certification des systèmes d'assurance qualité.

³²A l'exception des procès en contrefaçon où l'expert doit procéder aux analyses et au dépôt de son rapport dans un délai très réduit. S'il ne conclut pas à la contrefaçon, le demandeur sera presque toujours attaqué par le contrefacteur présumé, pour violation du secret de fabrication.

³³Le progrès technique a permis dans certains cas, en particulier celui des vins, de substituer l'analyse à la dégustation.

Bibliographie

- [1] Baume, *Chimie expérimentale et raisonnée*, Didot, Paris, 1773.
 [2] Macquer, *Dictionnaire de chimie*, Didot Jeune, Paris, 1778.
 [3] Glaser, *Traité de chimie*, J. d'Houry, Paris, 1673.
 [4] De Morveau, Lavoisier, Berthollet, De Fourcroy, *Méthode de nomenclature*, Cuchet, Paris, 1787.
 [5] Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet, Paris, 1793.
 [6] Fourcroy, *Éléments d'histoire naturelle et de chimie*, Cuchet, Paris, 1783.
 [7] Bouillon-Lagrange, *Manuel d'un cours de chimie*, Bernard, Paris, 1801.
 [8] Chevrel, *Recherche chimique sur les corps gras d'origine animale*, Paris, 1822 ; *Considérations générales sur l'analyse organique*, Paris, 1823.
 [9] Regnault, *Cours élémentaire de chimie*, Langlois, Masson, Paris, 1859.
 [10] Girard, *Analyse des matières alimentaires et recherche de leur falsification*, Dunod, Paris, 1904.

- [11] Toubeau, Williers, Collin, Fayolle, *Traité des falsifications*, Doin, Paris, 1909.
 [12] Toubeau, *Fraudes et falsifications*, Berger-Levrault, 1957.
 [13] Wostkowiak, *Histoire de la chimie*, Tec et Doc, Paris, 1988.
 [14] Laitinen, *History of analytical chemistry in USA*, Tatenta, 36-1, 1989.
 [15] Truffert, L'empoisonnement à l'arsenic de Marie Lafarge à Marie Besnard, *Journ. Méd. Légale*, 32-2, 1989.
 [16] Bram, Nguyen Trong Anh, Gay-Lussac aux assises, *New J. Chem.*, 16-835, 1992.
 [17] *Encyclopédie internationale des sciences et techniques*, Presse de la Cité, Paris, 1975.
 [18] *Histoire mondiale des sciences*, Le Seuil, Paris, 1988.
 [19] *Encyclopaedia Universalis*, France, 1990.
 [20] *Inventeurs et scientifiques* (dictionnaire de biographies), Larousse, Paris, 1994.



A. Karleskind

Alain Karleskind

est expert agréé par la Cour de cassation, vice-président de la Compagnie des Ingénieurs, expert près la Cour d'Appel de Paris.



J.-P. Wolff

Jean-Pierre Wolff

a été président de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France (1971-1973), et membre du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (1976-1992).

Chronologie

Paracelse	1493-1541	Premier enseignement de la chimie à Bâle
B. Palissy	1499-1589	Premier enseignement public de la chimie en France
J.-B. Vanhelmont	1577-1644	Introduction de la notion de pesée rigoureuse et la distinction entre gaz et vapeur
R. Boyle	1627-1691	Première utilisation d'un réactif (nitrate d'argent)
E. Sthal	1660-1734	Proposition de la théorie du phlogistique
P. Rouelle	1703-1770	Enseignement de la chimie au Jardin des Plantes à Paris
A. Baume	1728-1804	Un des derniers défenseurs de la théorie de phlogistique
J. Black	1728-1799	Découverte du « gaz fixe » (gaz carbonique) dans l'air
H. Cavendish	1731-1831	Découverte du « gaz fixe » et de l'hydrogène
J. Priestley	1733-1804	Isolement de « l'air vital » (oxygène) de l'air
J. Bergman	1735-1784	Début de l'analyse qualitative minérale en milieu aqueux
L.B. Guyton De Morveau	1737-1816	Un des auteurs de la « nouvelle nomenclature »
C.G. Sheele	1742-1786	Séparation de l'air phlogistique (azote) et de l'air dé-phlogistique (oxygène) – découverte du glycérol, du chlore, de la baryte
A. Lavoisier	1743-1794	Formulation de la loi de conservation de la matière – analyse de l'air et de l'eau en créant la chimie analytique – principal rédacteur de la « nouvelle nomenclature »
B. Berthollet	1748-1822	Établissement de la composition des acides cyanhydrique et sulfhydrique – un des rédacteurs de la « nouvelle nomenclature »
A.F. Fourcroy	1755-1809	Un des rédacteurs de la « nouvelle nomenclature »
L.N. Vauquelin	1763-1829	Isolement du chrome
Dalton	1766-1844	Proposition de la théorie atomique
L.J. Thenard	1778-1867	Perfectionnement, avec Gay-Lussac, de l'analyse élémentaire
J.L. Gay-Lussac	1779-1850	Perfectionnement, avec Thenard, de l'analyse élémentaire
J.J. Berzelius	1779-1850	Établissement d'une table des masses atomiques et proposition de symboliser les atomes par des lettres
M.E. Chevrel	1786-1889	Perfectionnement de l'analyse élémentaire établissement de la composition des lipides
Marsh	1794-1846	Mise au point d'une méthode de dosage de l'arsenic
J.B. Dumas	1800-1884	Dosage de l'azote, composition des acides organiques
J. Liebig	1803-1873	Développement de la chimie analytique organique et minérale
A. Wurtz	1817-1884	Promotion de la théorie atomique en France
C.R. Fresenius	1818-1897	Proposition d'une méthode d'analyse qualitative minérale basée sur les propriétés des sulfures
S. Arrhenius	1859-1927	Introduction de la notion d'ions liant l'acidité à H+
P. Curie	1859-1906	Découverte du radium et du polonium
M. Curie	1867-1934	Découverte du radium et du polonium
Sorensen	1868-1939	Introduction de la notion de pH
F. Pregl	1889-1930	Mise au point la micro analyse
M.S. Tswett	1872-1919	Invention de la chromatographie
J.M. Bronstedt	1879-1947	Proposition de la notion du couple acide/base de l'acidimétrie actuelle
C.V. Raman	1888-1970	Découverte de la spectrométrie RAMAN
J. Heyrowski	1898-1967	Invention de la polarographie

Les nouveaux programmes de chimie au lycée

Dominique Davous, Manuel Dumont, Marie-Claude Féore, Laure Fort, Robert Gleize, Marie-Blanche Mauhourat, Thérèse Zobiri, Ludovic Jullien

Summary

New programs of chemistry for High schools in France

In this article, the chemistry syllabus for High schools in France as elaborated in the 1999-2001 reform is set forth. The institutional background as well as the requirements to be met when working out a syllabus are clearly defined. An historical survey throws a light on the teaching of sciences in the 19th century together with the main trends of the 1978 and 1992 reforms. A reflection is carried out on the place of chemistry within the experimental sciences as well as on the links with physics, biology and geology. A quick inventory of the teaching of sciences in France from primary school onwards is drawn up. The main aims (teaching in context, place and role of experimental facts, procedures of learning, contribution of didactic, etc.) and the contents of subjects are elaborated upon. The emphasis is particularly placed on the importance of supporting programs with documents and on the continuous training of the teachers.

Mots-clés

Réforme des programmes au lycée, enseignement de la chimie au lycée.

Key-words

Recent reform of programs in France, chemistry in High schools in France.

Dans un contexte international de désaffection des jeunes pour les études scientifiques et dans une période de profonds changements dans l'enseignement des sciences en France, l'objectif général de cet article est de présenter la dernière réforme des programmes au lycée d'enseignement général (1999-2001) en spécifiant le contexte institutionnel dans lequel s'élabore aujourd'hui une réforme, en la plaçant dans une perspective historique, et en développant les grandes orientations de l'enseignement de la chimie de la seconde à la terminale scientifique du lycée d'enseignement général. La définition des contenus d'un programme scolaire prend un relief tout particulier dans le contexte français, pays de tradition centralisatrice et rationnelle, où les programmes nationaux doivent assurer la cohérence à la fois horizontale (entre disciplines) et verticale (pour une discipline donnée) des enseignements dispensés au cours de la scolarité.

La réforme des programmes du lycée d'enseignement général 1999-2001 : contexte et contraintes

Comment s'élaborent les programmes scolaires ?¹

La définition de ce qu'on doit apprendre à l'école revient à tous, c'est-à-dire à chacun d'entre nous ; elle ne devient *in fine* affaire de spécialistes que lors des étapes « techniques ». C'est le ministre de l'Éducation nationale qui décide de modifier un programme scolaire, qui en dessine le cadre général et en assume les contenus. L'élaboration, la rédaction, la mise en place et l'évaluation d'un programme scolaire impliquent de nombreux acteurs institutionnels : le Conseil national des programmes (CNP), les Groupes d'experts (GEPS), la Direction de l'enseignement scolaire (DESCO), les Corps d'inspection... ; les phases d'élaboration

et de rédaction impliquent essentiellement les deux premiers acteurs.

Il s'écoule environ deux ans entre la commande d'un nouveau programme par le ministre de l'Éducation nationale, et sa mise en place dans les établissements scolaires. Dans un premier temps, le ministre commande une lettre de cadrage auprès du CNP. Cette instance consultative est composée d'une vingtaine de représentants liés au monde éducatif : enseignants des écoles, de collège, de lycée, d'université, inspecteurs généraux... issus des différents champs disciplinaires. Lors de séances plénières, elle mène une réflexion sur des questions tout à la fois d'ordre politique (que faut-il apprendre à l'école ?²), d'ordre pédagogique (à quel stade peut-on ou faut-il introduire un champ nouveau de connaissances ? et avec quel niveau d'exigence ?) et d'ordre disciplinaire (au sein d'un curriculum, quel est le discours spécifique de la chimie et quels en sont les messages communs avec d'autres disciplines ?).

Les lettres de cadrages rédigées de manière collégiale par les membres du CNP (quelques feuillets) sont envoyées aux présidents des GEPS, chargés de la rédaction des programmes scolaires. Ces groupes, constitués de professeurs de lycées, d'inspecteurs et d'universitaires disposent d'environ un an, pour chaque niveau de classe, pour penser et rédiger les programmes ainsi que des documents d'accompagnement et pour animer des journées nationales de formation des formateurs. Il s'agit là d'un travail conséquent (voir dans la bibliographie la rubrique Programmes, documents d'accompagnement, articles et sites) ; lors de la dernière réforme des programmes de chimie du lycée d'enseignement général, le groupe d'experts se sera réuni à raison d'une journée par semaine durant plus de trois ans afin d'évaluer ses productions individuelles ou de sous-groupes. Seize mois avant la mise en place des programmes scolaires, les présidents des GEPS remettent

leurs programmes au CNP qui émet un avis consultatif, transmis au ministre. Le programme peut alors être soumis au vote du Conseil supérieur des lycées (CSL) et du Conseil supérieur de l'éducation (CSE). Le ministre appose finalement sa signature sur le texte des programmes quatorze mois avant leur mise en place. Ils sont alors publiés au *Bulletin Officiel*. Ce délai légal est rendu nécessaire afin de permettre la rédaction de nouveaux manuels scolaires.

CNP et GEPS évoluent dans un monde contraint lorsqu'il s'agit de réformer des programmes scolaires ; ce que nous allons développer en présentant le contexte dans lequel s'élabore une réforme.

Contexte général de la réforme des programmes de physique et chimie

En France, au lycée d'enseignement général, l'enseignement de la chimie est couplé à celui de la physique. Cette tradition culturelle, spécifiquement française³, détermine en partie l'éclairage disciplinaire à la fois du fait de la formation des enseignants, et de celui des exigences de cohérence des discours. Plus de 60 % des enseignants sont plutôt de sensibilité « physique »⁴. Par ailleurs, il s'agit qu'un même médiateur (le professeur de physique-chimie) délivre à la fois des messages à caractère réductionniste (en physique, par exemple par la recherche d'une loi générale d'évolution), et des messages fortement teintés d'empirisme (en chimie, en raison de la diversité des assemblages et des évolutions des systèmes chimiques). Mentionnons enfin dans notre pays l'empreinte du rationalisme qui privilégie la hiérarchisation des connaissances (il existe un ordre d'apprentissage) au détriment d'approches à caractère plus « culturel » telles qu'on peut en rencontrer dans d'autres pays européens.

La définition du cadrage horaire et des modalités d'évaluation terminale (baccalauréat) ne dépend ni du CNP, ni des GEPS ; ces facteurs déterminent cependant considérablement contenus et activités tout comme le contexte matériel (locaux, sécurité, équipements, assistance technique, budget, etc.).

Il faut finalement souligner que les élèves forment un public hétérogène du point de vue de la réceptivité, du niveau et des motivations, en particulier en classe de seconde, et qu'il existe de grandes disparités entre établissements. Cette situation détermine des évolutions méthodologiques qui, au-delà de leur intérêt intrinsèque, sont destinées à impliquer directement les élèves dans leur propre formation (la pratique du questionnement par exemple qui place l'élève en situation d'acteur de son apprentissage).

Contexte spécifique de la réforme 1999-2001

La commande du ministre Claude Allègre insistait sur deux points :

- l'école s'adresse à la majorité des élèves ; l'école n'est pas seulement destinée à assurer la réussite des « meilleurs ».
- Les polémiques autour de programmes « light » qu'ont soulevées ces déclarations sont encore présentes à bien des esprits ;
- les programmes de la classe de seconde indifférenciée, forgent l'identité commune des lycéens. Il s'agissait en conséquence de donner une image d'ensemble des disciplines à ce niveau.

La consultation nationale réalisée auprès des élèves et ayant abouti au rapport établi par Philippe Meirieu (1998), faisait par ailleurs apparaître une quête de sens quant à la nature de l'enseignement dispensé au lycée dans sa globalité, réclamant en particulier une meilleure définition des objectifs, ainsi qu'une plus grande articulation des discours disciplinaires entre eux.

Dans le cas des sciences expérimentales, un séminaire tenu à la fondation des Treilles les 6 et 7 février 1999 et impliquant des représentants des différentes disciplines concernées (membres de l'Académie des sciences, du CNP, des GEPS, des sociétés savantes, etc.) a débouché sur de fortes recommandations précisément destinées à donner un sens global à l'enseignement dispensé au lycée. Une attention toute particulière devait être apportée à la cohérence des enseignements, aux messages transdisciplinaires, à la définition de lignes de force facilitant la lecture des programmes à un niveau donné (exemple : l'énergie en première S, l'évolution temporelle en terminale S). Dans ce contexte, en particulier du fait de l'introduction des travaux personnels encadrés (TPE) qui impliquent des enseignants de plusieurs disciplines, il est apparu nécessaire que la compréhension des programmes ne se réduise pas aux seuls spécialistes, mais devienne accessible aux enseignants des disciplines connexes. Enfin, il était demandé de préserver une plage horaire au-delà du symbolique dont l'emploi serait laissé à l'initiative des enseignants.

Un regard historique sur les réformes⁵

Aperçu sur l'enseignement scientifique au XIX^e siècle

L'enseignement secondaire, constitué au début du XIX^e siècle, est dominé par les humanités classiques et marqué, en sciences, par la suprématie des mathématiques. En 1852, la réforme Fortoul établit une bifurcation distinguant dans les lycées classiques deux sections (lettres et sciences) équivalentes par la durée et la sanction des études. Le baccalauréat ès-sciences devient indépendant du baccalauréat ès-lettres. Cette réforme marque une avancée pour l'enseignement des sciences, qui a toutefois une orientation utilitaire. Victor Duruy supprime ce système de la bifurcation en 1864 et crée en 1865, parallèlement à l'enseignement secondaire classique, l'enseignement secondaire spécial. A la fin du XIX^e siècle, l'enseignement secondaire est donc constitué de deux entités.

La réforme, opérée en 1902, unifie l'enseignement secondaire en créant une pluralité de filières, reconnaît aux sciences, et en particulier aux sciences expérimentales, un rôle éducatif et introduit une innovation en instituant des manipulations pour les élèves, ce que Dumas demandait déjà en 1847.

Tout ceci concerne l'enseignement masculin ; l'enseignement secondaire féminin, créé par la loi Sée de 1880, diffère de son homologue masculin jusqu'à l'assimilation initiée par la réforme Bérard en 1924.

La chimie, à l'université, est liée à la physique expérimentale (la physique mathématique relevant des sciences mathématiques). Le projet d'unir mathématiques et physique au sein de l'agrégation des lycées, conformément aux vues de Poisson (1830) qui s'opposait au chimiste Thenard, va avorter ; ainsi physique et chimie vont rester liées dans l'enseignement secondaire.

L'enseignement scientifique au XX^e siècle : les réformes de 1978 et 1992⁶

Au XX^e siècle, en dépit d'oscillations dans les plans d'études secondaires, l'enseignement des sciences physiques ne subit pas de modifications profondes avant le dernier quart du siècle.

La réforme de 1978 : faire passer dans l'enseignement les grandes structures conceptuelles et méthodologiques qui charpentent la physique et la chimie

Dans les années 1970, la commission Lagarrigue⁷ « tente de faire passer dans l'enseignement les grandes structures conceptuelles et méthodologiques qui charpentent les sciences physiques », (Hulin M., 1972). Dès le rapport d'orientation, en 1971, Michel Hulin évoque une collaboration pluridisciplinaire, impliquant historiens et philosophes et pouvant s'avérer « particulièrement fructueuse dans les sections littéraires », (Hulin N., 1996, 1998)⁸. Des programmes allant de la sixième à la terminale sont produits de 1977 à 1979⁹.

Cette réforme est à situer dans le contexte international où, dans les années 1960-70, différents projets sont élaborés : le Harvard Physics Project (HPP), aux États-Unis, avec l'intégration au contenu du cours de physique d'éléments d'histoire et de philosophie des sciences ; le projet lancé au MIT par le Physical Science Study Committee (PSSC) et adapté dans un certain nombre de pays ; le projet de la Fondation Nuffield au Royaume-Uni.

C'est à cette période que des physiciens et des chimistes français¹⁰ « participent à l'effort général de création de la didactique malgré les restrictions qu'impose, dans notre pays, la rigidité des structures scolaires et mêmes universitaires », (Hulin M., 1992).

La réforme de 1992 : formation du citoyen, apprentissage de la sécurité, sauvegarde de la santé et de l'environnement à travers un enseignement thématique¹¹

Certaines des orientations de la réforme de 1978 se retrouvent dans les programmes de 1992, telle celle de *développer chez l'élève les éléments d'une culture scientifique*. Toutefois un glissement apparaît dans les objectifs poursuivis avec, en 1992, celui de préparer les élèves à participer aux « choix politiques, économiques, sociaux, voire éthiques » en leur donnant « un mode d'emploi des sciences et des techniques », c'est-à-dire, comme le suggérait Michel Hulin, leur donner la « capacité à gérer le savoir scientifique ».

Jean-Michel Lefour, président du Groupe technique disciplinaire (GTD)¹² chimie, lors de la réforme de 1992 écrit (Lefour, Meheut, 1994) : « *L'enseignement de la chimie, au collège comme au lycée, doit se donner comme priorité la formation du futur citoyen avant celle du futur chimiste. En effet, la très grande majorité des élèves scolarisés ne deviendront pas des professeurs de la discipline. Il s'agit d'aider le futur citoyen responsable à comprendre le monde chimique dans lequel il vit et de le former au bon usage des produits chimiques qu'il est amené à utiliser dans sa vie quotidienne. Il s'agit aussi de le faire participer aux choix de société dans lesquels la connaissance et l'activité chimiques se trouvent impliquées. Cette éducation civique débouche naturellement sur l'apprentissage de la sécurité, sur la sauvegarde de la santé et sur le respect de l'environnement* ».

L'enseignement thématique constitue une originalité dans les programmes de 1992 : « *Nous avons acquis la conviction*

qu'on ne pouvait se contenter d'enseigner les concepts et les notions fondamentales de la chimie pour eux-mêmes, mais qu'on se devait de les présenter dans leurs contextes historique, économique et culturel en liaison avec leurs applications pratiques et industrielles. Le choix a donc été fait d'articuler chaque programme autour d'un thème », (Lefour, Meheut, 1994). Pour répondre aux objectifs de cette réforme, concernant l'enseignement thématique tout particulièrement, les activités scientifiques de documentation sont introduites dans les programmes et malgré quelques travaux d'initiés (Goffard 1994, 1998), ils pénètrent difficilement dans l'enseignement ; ces activités permettent de traiter des documents dans la perspective de la construction de notions ou de méthodes scientifiques ; ces activités « globalisantes » entraînent l'élève à l'apprentissage de l'autonomie et de la citoyenneté dans une approche qui gagne à être interdisciplinaire.

L'enseignement expérimental

Dès 1847, Dumas demande l'établissement de *manipulations pour les élèves*. Une avancée apparaît en chimie dans l'enseignement spécial de Duruy. Celui-ci explique : « *Dans plusieurs lycées, on a établi [...] des manipulations de chimie en faveur des élèves qui se destinent au commerce, à l'industrie ou à l'agriculture, de manière à réunir pour eux l'apprentissage des applications à l'étude de la théorie [...] Mais je dois appeler votre attention sur ces exercices nouveaux qui mettent aux mains de jeunes élèves les forces parfois redoutables de la nature [...]* »



Laboratoire de chimie de l'Institution Saint-Joseph à Caen dans le Calvados, aux environs de 1920 (d'après une carte postale) (©Musée national de l'Éducation – INRP – Rouen).

La réforme de 1902 introduit de manière systématique ces exercices pratiques à la fois en physique, en chimie et en sciences naturelles. Dans la première moitié du XX^e siècle, on discute du mode de déroulement des séances et on tente d'en fixer les règles. Avec la mise en place en 1978 de la réforme préparée par la Commission Lagarrigue, les travaux pratiques sont profondément rénovés. Et au début des années 1980, à l'épreuve du baccalauréat, structurée en cinq questions, certaines concernent des situations expérimentales analogues à celles rencontrées au lycée.

Le rapport de mars 1989 établi par Pierre Bourdieu et François Gros souligne l'intérêt « des épreuves pratiques qui permettent d'évaluer l'inventivité, le sens critique et le « sens pratique »¹³.

L'importance donnée à l'enseignement expérimental¹⁴ au lycée est manifeste depuis les années 1970 où des tentatives

sont faites pour introduire les TP-cours. En 1981, la mise en place des effectifs allégés (TP en demi-classe, une quinzaine d'élèves), souhaitée et réclamée de longue date, devient effective ; l'équipement des laboratoires dans les lycées devient une priorité. La réforme de 1992 privilégie l'entrée expérimentale en vue de l'élaboration des concepts : « *Nous souhaitons privilégier l'enseignement expérimental : ainsi chaque fois que cela a été possible, nous avons choisi de présenter les expériences avant l'introduction des modèles et des concepts* », (Lefour, Meheut, 1994). Par ailleurs, les TP sont développés sur des sujets en lien avec des questions de la vie quotidienne ; cette réforme est très inspirée de l'esprit des Olympiades nationales de la chimie¹⁵, créées en 1986, sous l'impulsion de l'Union des Industries Chimiques. Les Olympiades nationales de la chimie et les programmes de 1992 ont tous deux contribué à une image positive de la chimie auprès des élèves.

Une évaluation des capacités expérimentales en terminale scientifique a été expérimentée, à partir de 1995, dans plusieurs académies à partir d'une banque nationale de sujets. Elle est généralisée à toutes les académies à la rentrée 2000 (voir *annexe B.1*).

Éléments de cadrage des programmes de chimie de la filière scientifique de l'enseignement général lors de la réforme 1999-2001

La chimie des classes scientifiques du lycée

Les contenus traditionnels du programme de chimie au lycée en France peuvent être identifiés à l'aide des mot-clefs suivants : atomes, ions, molécules, état solide, stabilité des édifices, propriétés physiques (solubilité par exemple), réactions d'oxydoréduction, piles et électrolyses, dosages, réactions acido-basiques, cinétique chimique, équilibres chimiques, chimie organique. Dans la pratique, cet enseignement intègre tout autant les activités (les opérations du chimiste), les objets (molécules, ions, etc.) que les concepts de la discipline. Il faut souligner le volume important des travaux pratiques dans l'enseignement de la chimie au lycée en France ; ils sont destinés tout autant à l'apprentissage des gestes de la chimie, qu'à l'introduction expérimentale des contenus étudiés en cours. Cette interprétation du champ est essentiellement commune à l'ensemble des programmes de chimie des pays de la communauté européenne (rapport Mathey, 1989 ; Maréché, 1998). Compte tenu du contexte spécifique à cette réforme, il est apparu néanmoins souhaitable de réexaminer quelques spécificités de la chimie au sein des sciences expérimentales afin d'en apprécier mieux encore convergences et divergences avec les disciplines connexes.

La chimie au sein des sciences expérimentales : quelques pistes de réflexion

Du discours de la chimie

D'un point de vue historique, la chimie s'est définie tout autant par ses activités (gestes, techniques, synthèses, etc.), par ses objets, ses concepts et par ses règles empiriques ; elle aura vu en moins de deux cents ans le passage d'un monde magique à un monde complexe, puis l'entrée dans un monde intelligible. Au cours de son histoire, la chimie s'est constamment distinguée des autres sciences expérimentales par l'importance de son impact économique ; les

relations entre mondes académique et industriel sont constitutives en chimie.

Vis-à-vis de la physique, la chimie se singularise par une unité liée au cadre unique de description de la matière, envisagée comme résultant de l'assemblage de noyaux et d'électrons, et de ses transformations ; premier et second principe de la thermodynamique à l'échelle macroscopique : le manifeste ; lois de la mécanique classique ou quantique à l'échelle microscopique : le caché. Quoique ni évidemment perceptible au premier abord, ni immédiatement mobilisable dans la pratique, tant sont innombrables les possibilités d'assemblage et de réarrangement des atomes, cette unité constitue l'un des messages essentiels de la chimie. Il y a là des convergences profondes avec la biologie qui affirme elle-aussi dans ses programmes scolaires tout autant l'unité des constituants et de leurs règles d'assemblage (l'ADN, la cellule, le métabolisme énergétique, etc.), que la diversité de leur expression (le monde vivant).

Au sein des sciences de la matière, il faut enfin souligner l'intérêt de la chimie à dégager des relations structure-propriétés tout autant du point de vue des propriétés physiques, que de celui de la réactivité chimique.

Des passerelles vers les autres sciences au niveau du lycée

En principe, l'enseignement conjoint physique-chimie devrait permettre d'explicitier les convergences entre ces deux disciplines. Dans les faits, il s'agit là d'un objectif qui demeure ambitieux au niveau du lycée. Dans le cadre de cette réforme, les passerelles identifiées ont été : la cohésion de la matière, la mesure, et l'évolution temporelle des systèmes. Le dialogue autour de l'énergie est difficile, la physique privilégiant l'étude des systèmes mécaniques quand la relaxation vers l'état d'équilibre constitue la règle en chimie.

Les relations synergiques entre biologie et chimie sont traditionnellement réduites au niveau du lycée¹⁶. Elles pourraient s'établir autour des molécules du vivant et des aspects connexes, par exemple les interactions non covalentes entre molécules intervenant lors des reconnaissances moléculaires, ou de la catalyse enzymatique. S'il est apparu effectivement souhaitable que les lycéens soient confrontés au plus tôt à des molécules de grande dimension dans le cours de chimie, une telle passerelle a cependant semblé difficile à établir dans le cadre du lycée. Il en a été essentiellement de même en ce qui concerne les réactions de la chimie et celles des métabolismes de la biologie ; le choix des groupes caractéristiques étudiés en chimie organique a cependant partiellement reposé sur de telles considérations. La dernière passerelle envisagée portait sur le discours de l'énergie dont les biologistes tout autant que les chimistes s'accordent à dire qu'il est essentiel mais délicat au lycée. Ce thème a donné lieu à de très nombreuses rencontres et discussions impliquant biologistes, chimistes et physiciens. Quoique cela s'effectue parfois dès la classe de seconde dans d'autres pays européens, l'introduction explicite du second principe de la thermodynamique et de l'énergie libre n'a pas été retenue. Il a en revanche semblé possible de dispenser les messages correspondants à l'aide d'entrées reposant sur la cinétique ; le programme de chimie de terminale S ouvre de nouvelles perspectives dans ce domaine.

On peut enfin mentionner que le développement de l'enseignement des mathématiques discrètes (probabilités, statistique) au lycée d'enseignement général permet d'enrichir les représentations des élèves quant à la description de la réactivité chimique aux échelles macro- et microscopique : les

lois déterministes d'évolution (décroissance radioactive, cinétique chimique) sont parfaitement compatibles avec le caractère aléatoire de la réaction chimique (loi de probabilité qu'un choc entre molécules de réactifs soit efficace).

États des lieux de l'enseignement des sciences en 2002

Les sciences à l'école primaire

L'opération « La main à la pâte »¹⁷, impulsée en 1996 par George Charpak, prix Nobel de physique, Pierre Léna et Yves Quéré, de l'Académie des sciences participe à la rénovation des sciences à l'école primaire ; on peut également noter l'apport des acteurs de l'animation scientifique, qui interviennent dans le cadre scolaire¹⁸.

Le Plan de rénovation des sciences et techniques à l'école primaire (PRESTE) vient d'être élaboré ; de nouveaux programmes sont publiés¹⁹ et tous les élèves de l'enseignement primaire devraient recevoir un enseignement de sciences dans le cadre de grands domaines d'activités et ce, dans chacun des deux cycles : celui des apprentissages fondamentaux (grande section, CP et CE1) dans un enseignement intitulé « Découvrir le monde » et celui des approfondissements (CE2, CM1, CM2) dans l'enseignement intitulé « Sciences expérimentales et technologie ». La notion de champ disciplinaire n'intervient pas à ce niveau.

Une place importante est accordée à la maîtrise des langages ; en effet cet enseignement doit contribuer « au parler, au lire et à l'écrire ». Au niveau scientifique, il vise à une première construction rationnelle de la matière et du vivant par l'observation et l'analyse raisonnée des phénomènes. Il doit donc être centré sur une approche expérimentale, les connaissances étant d'autant mieux assimilées qu'elles sont nées de questions qui se sont posées au cours d'expériences, d'observations et de mesures. Cette démarche d'investigation doit déboucher sur la construction de savoir-faire (« être capable de »), de connaissances (« avoir compris et retenu ») prévus dans les programmes sur les thèmes suivants : la matière, l'énergie, le ciel et la Terre, le monde construit par l'homme.

Les sciences physiques au collège

C'est au collège, en classe de 5^e, que la physique-chimie apparaît en tant que discipline et qu'elle a pour objectif de donner aux élèves quelques éléments de culture scientifique et technique indispensables à la compréhension du monde qui les entoure. Elle contribue à l'enseignement du français par le biais d'analyses documentaires et la rédaction de compte-rendus utilisant un vocabulaire spécifique ; elle met en place, chaque fois que cela est possible, une démarche expérimentale, faisant appréhender ainsi que la science ne se fonde pas uniquement sur les simples observations mais, aussi et surtout, sur l'expérimentation pour chercher à construire des représentations scientifiques. Au collège, cette démarche peut se résumer aux étapes suivantes : observer, se poser des questions, émettre des hypothèses, prévoir et pratiquer des expériences pour les tester, savoir tirer les conclusions de cette procédure.

C'est au collège que l'élève va être initié aux premiers modèles scientifiques sur la constitution de la matière (molécules, atomes, ions, électrons) qui permettent de rendre compte des phénomènes observés. C'est au collège qu'il exprimera quelques lois des sciences expérimentales à l'aide de formules mathématiques reliant des grandeurs physiques.

Les programmes actuellement en vigueur au collège ont été élaborés dans le cadre du « Nouveau contrat pour l'école » (loi de programmation du 13 juillet 1995) instaurant trois cycles : cycle d'adaptation en classe de 6^e, cycle central en classes de 5^e et 4^e, cycle d'orientation en classe de 3^e 20 ; ces programmes datent de 1995 et ont été progressivement mis en application entre 1996 et 1999²¹ ; compte tenu des réformes à l'école primaire et au lycée, une commission vient d'être mise en place pour mettre en adéquation les programmes du collège avec l'amont et l'aval.

La volonté de proposer des approches pluridisciplinaires se manifeste par la création des *parcours diversifiés*²² en classe de 5^e, à compter de 1995 et des *travaux croisés* en classe de 4^e. En 2001, ils se transforment et donnent place, dans le cycle central, aux *itinéraires de découverte*²³.

Pour plus de détails, voir en *annexe A.1* les références des programmes officiels, les horaires et un aperçu des contenus des programmes de physique et chimie du collège ; également l'ouvrage rédigé par le CNP : « *Qu'apprend-on au collège ?* »².

La chimie au lycée

Les principaux objectifs

• Un enseignement expérimental

La construction des concepts et des modèles continue de prendre appui sur *l'enseignement expérimental* : « *Ce programme privilégie l'entrée par l'expérience avec une finalité de découverte en vue de la construction d'un concept, soulignant ainsi l'importance de l'activité intellectuelle face à l'expérience* » (BO, 2000, classe de première scientifique, p. 183).



Laboratoire de chimie du lycée Eugène Delacroix, Maisons-Alfort, Val-de-Marne, 2003.

Concernant les programmes de 1999-2001, nous rejoignons l'analyse que Monique Goffard (1994) faisait à propos des programmes de la réforme de 1992 : « *Il est important de distinguer avec les élèves, entre description phénoménologique et description modélisante* ». Dans une première phase, l'élève manipule et l'enseignant suscite un certain nombre de questions ; il s'ensuit une phase de structuration des connaissances qui prend appui sur un ensemble de faits d'expériences ; c'est alors qu'un modèle est introduit ; le modèle étant exposé, il peut être utilisé dans une phase de réinvestissement.

Compte tenu de la part importante accordée à l'enseignement expérimental dans l'enseignement de la

physique et de la chimie en France, il est important d'évaluer les compétences acquises au cours des manipulations. L'évaluation des capacités expérimentales est désormais intégrée à l'épreuve de physique-chimie du baccalauréat scientifique ; les modalités sont spécifiées en *annexe B.1*.

• Un enseignement contextualisé

- Favoriser une attitude responsable allant dans le sens d'une réflexion éthique et citoyenne, faire l'apprentissage de la sécurité, de la sauvegarde de la santé et de l'environnement restent des préoccupations fortes dans ces programmes, dès la classe de 2^{nde} : « offrir à chacun, futur scientifique ou pas, une culture de base dans un domaine de la connaissance indispensable à la compréhension du monde qui nous entoure, et ceci à une époque où nous sommes confrontés à des choix de société, notamment en matière d'environnement » (BO, 1999, classe de 2^{nde}, p. 7) ; « le programme se propose de poursuivre l'éducation de l'élève à la sécurité, à l'évaluation des risques, à la sauvegarde de la santé, à la surveillance et à la protection de l'environnement, et donc de contribuer à l'acquisition de comportements responsables » (BO, 2000, classe de 1^{ère} scientifique, p. 184).

- L'entrée par l'histoire des sciences est vivement préconisée dans les programmes de la classe de 2^{nde} : « Définir la culture scientifique uniquement en termes de contenus, quels qu'ils soient, serait évidemment réducteur : l'enseignement scientifique doit montrer comment ces contenus se sont élaborés, quels sont les protocoles expérimentaux et théoriques mis en place par la science au cours de son développement historique pour construire des représentations du monde qui permettent de transformer notre propre environnement avec l'efficacité parfois redoutable que l'on connaît, et en quoi ces protocoles sont spécifiques à la science. Restituer la dimension historique du développement des sciences peut jouer ici un rôle spécifique essentiel », (BO, 1999, classe de 2^{nde}, p. 7) ; en classes de 1^{ère} et terminale les enseignants sont incités à rester attentifs à la dimension historique.

- Mettre l'élève en relation avec le monde qui l'entoure ; une manière de le faire dans ces programmes est de proposer pour support des travaux pratiques ou des activités documentaires un « produit » ou une situation de la vie courante (par exemple, titrage de l'eau de Javel ou « comment déterminer la teneur en hydrogencarbonate d'une eau de boisson ? ») ; une autre manière consiste à proposer des thèmes, ce qui permet de tenir compte de l'hétérogénéité de la classe, des contextes locaux (proximité d'une usine susceptible d'être visitée ; présence d'une exploitation agricole, etc.) et de décliner, au travers du thème, les différents items du programme (le thème des sucres présenté dans le document d'accompagnement de la classe de 2^{nde} par exemple) : « un enseignement fondamental, représentant environ 80 % du temps consacré aux cours et travaux pratiques et un enseignement thématique (environ 6 semaines d'enseignement) permettant à l'enseignant d'approfondir telle ou telle partie de l'enseignement fondamental en fonction de ses goûts et de la nature de sa classe, sans toutefois introduire de nouvelles compétences exigibles », (BO, 1999, classe de 2^{nde}, p. 8). L'enseignement thématique est également préconisé en classe terminale scientifique, dans l'enseignement de spécialité : « L'enseignant est incité à regrouper ces techniques autour de thèmes directeurs et les élèves qui, au début de leurs études de lycée, ont été confrontés à la question du chimique et du naturel peuvent à travers l'étude

de thèmes tels que l'alimentation, les colorants, l'élaboration d'un polymère, recevoir un nouvel éclairage sur cette question », (BO, 2001, classe terminale scientifique, enseignement de spécialité, p. 8).

• Un enseignement cohérent qui dessine la discipline

Ces programmes proposent une approche unifiante de la discipline (déjà présentée précédemment dans « Du discours de la chimie » et développée ci-après dans les contenus disciplinaires), selon des concepts organisateurs (structure et évolution des systèmes chimiques) ainsi qu'une ouverture sur l'interdisciplinarité avec, en particulier la mise en place des travaux personnels encadrés (TPE). Par ailleurs, s'est tenu, en avril 2001 aux Treilles, un séminaire de réflexion interdisciplinaire impliquant des représentants des groupes d'experts de mathématiques, physique, chimie, sciences de la vie et de la Terre, ainsi que plusieurs membres du CNP, en vue d'élaborer des documents dont l'objectif est de favoriser le dialogue entre enseignants de diverses disciplines concernées au lycée. Les groupes d'experts de physique et de mathématiques ont ainsi élaboré un document sur la radioactivité²⁴ ; un document développant les messages de la transformation chimique tant du point de vue de la chimie que de celui des sciences de la vie est en cours de rédaction.

• Une démarche méthodologique

- L'apport de la didactique des sciences et des techniques Les programmes de 1999 ont été élaborés sur la base d'une analyse des difficultés des élèves et des obstacles qu'ils rencontrent (GEPS/CNP, BUP, 1999 et 2000 ; Aster, 1994). La prise en compte des représentations des élèves constitue l'un des apports majeurs de la recherche en didactique (Josua, Dupin, 1993 ; Astolfi et al., 1997 ; Giordan, 1998a). La réflexion des didacticiens sur l'éducation scientifique et technologique signale « qu'il s'agit d'un enjeu majeur de la citoyenneté en ce qu'elle interroge le rapport aux savoirs, le partage des connaissances et l'accès de tous à une culture générale de notre temps » (Martinand, 2000).

Le rapport expérimental aux phénomènes pour la structuration des connaissances et l'acquisition de méthodes, plusieurs fois souligné dans cet article, s'inscrit également dans les acquis de la recherche en didactique (Giordan, 1998b). « Les modèles construits par les chimistes ont, pour le moins, des visées explicatives et prédictives des phénomènes [...] ; ils ne peuvent, en situation d'enseignement, être introduits qu'après que des expériences aient suscité des questions de la part des élèves », (Goffard, 1994, p. 132). Toutefois, il importe de rester vigilants face à un risque de dérive dans l'utilisation de ces modèles : « Commencer par des faits expérimentaux avant d'introduire les éléments de structuration, peut aboutir à faire dériver les modèles construits des expériences [...], alors que l'enseignant ne peut interpréter l'expérience que parce qu'il possède déjà le modèle », (id. p. 136).

Les programmes recommandent de solliciter l'activité de l'élève par la pratique du questionnement et la mise en place de situations-problèmes (Fabre, 1999).

L'importance accordée à la notion de modèle, en particulier par le double regard macroscopique-microscopique, entre dans les préoccupations didactiques, sans que soient pour autant dans les programmes de 1999-2001, développées les activités de modélisation en elles-mêmes telles que Jean-Louis Martinand les préconise (2002).

Ces différents aspects interrogent le rôle épistémologique des enseignants dans leur pratique professionnelle. Les acquis des sciences cognitives et, là encore, de la didactique

permettent d'affirmer que le rôle et les fonctions des enseignants dans la construction du savoir par les élèves n'est plus de transmettre les connaissances sous une forme expositive mais d'aider les élèves à en construire à l'occasion des interactions didactiques (Weil-Barais, Dumas-Carré, 1998).

- *Diversifier les approches pour diversifier les compétences à acquérir*

Après avoir réfléchi aux modalités et élaboré des sujets pour l'évaluation des capacités expérimentales, un groupe de travail, constitué de professeurs de lycées, d'inspecteurs généraux et régionaux et d'enseignants-chercheurs à l'INRP, a amorcé une réflexion plus approfondie sur les activités expérimentales en classe²⁵. Un Plan national de formation (PNF) a été organisé sur ce thème et a conduit à la rédaction d'actes ; plusieurs recommandations ont été faites, notamment sur les enjeux de formation lorsque l'on met en place une séance de travaux pratiques : les contenus et les objectifs doivent être clairement définis ; les objectifs et les compétences mises en jeu doivent rester en nombre limité.

Pour aider l'enseignant à construire les séances, une grille de suivi des compétences mises en jeu lors des travaux pratiques a été publiée dans les programmes depuis la classe de 2^{nde} (reproduite en *annexe B.2*) ; son utilisation est recommandée pour gérer le suivi des compétences à acquérir par les élèves au cours de l'année en les hiérarchisant et les diversifiant.

A titre d'illustration, il est proposé deux manières d'aborder une séance de travaux pratiques, en l'occurrence, la transformation correspondant à la décomposition thermique de l'hydrogénocarbonate de sodium (en classe de 1^{ère}, série scientifique).

Dans une première approche, il est proposé à l'élève une seule équation pour modéliser la transformation²⁶. L'élève est guidé par un protocole détaillé tant au niveau pratique que dans l'analyse des résultats expérimentaux. L'élève est mis en situation de vérifier une hypothèse annoncée. L'autre approche est une situation-problème expérimentale dans laquelle il est proposé à l'élève trois équations susceptibles de modéliser la même transformation²⁷. L'élève doit déterminer l'équation qui convient ; pour cela, il fait une hypothèse et propose un protocole (en spécifiant le matériel et les produits nécessaires pour le mettre en œuvre) susceptible de valider ou d'infirmer son hypothèse.

Conduisant au même but et amenant l'élève à réaliser les mêmes tâches expérimentales, ces deux approches différentes d'un travail expérimental développent des compétences différentes liées aux manipulations car, la part d'autonomie laissée à l'élève le place différemment vis-à-vis de son apprentissage.

Les contenus disciplinaires

• Les grandes orientations des contenus disciplinaires au lycée

- En classe de 2^{nde}, il s'agit de présenter la matière et ses transformations au niveau macroscopique avec la notion d'espèce chimique caractérisée par ses propriétés physiques et au niveau microscopique, en introduisant la notion d'entité (atome, ion molécule) avec des modèles qui rendent compte de leur structure. Le programme commence par une introduction à la diversité des espèces chimiques et des synthèses : la chimie du monde, le monde de la chimie, au travers de la question : « Chimique ou naturel ? ». C'est en 2^{nde} aussi que sont effectués les premiers bilans de matière en introduisant la mole et l'outil avancement.

- En classe de 1^{ère} scientifique sont présentées les activités du chimiste : analyse et synthèse. Les mesures des quantités de matière et des concentrations sont faites à l'aide de méthodes physiques (dosages par étalonnage) et de méthodes chimiques (titrages). Le suivi de ces dosages utilise la colorimétrie et la conductimétrie ; la conductance est choisie comme grandeur physique en raison de sa proportionnalité avec la concentration (dans un certain domaine de concentrations). Le pH, parce que c'est une grandeur qui ne varie pas linéairement avec la concentration, est introduit ultérieurement en classe terminale.

La chimie créatrice²⁸ prend ses exemples dans le domaine de la chimie organique ; cette partie introduit à la diversité (existence de très nombreuses molécules et création d'autres dans leur contexte économique et industriel). L'objectif est d'apprendre à lire et écrire des formules chimiques, de montrer l'importance du squelette carboné et d'introduire à l'étude de la réactivité, celle des alcools en particulier (la stéréochimie ne fait plus partie de ce programme). Cette partie permet de mettre en place les premières relations structure-propriétés.

Une approche énergétique succincte, en lien avec la physique, a pour objectif de comparer les ordres de grandeurs des interactions dans les édifices chimiques.

- La classe terminale scientifique se centre, pour l'enseignement obligatoire, sur l'étude de l'évolution des systèmes chimiques : évolution temporelle, relaxation vers l'équilibre, prévision du sens d'évolution (quotient de réaction) et contrôle possible de l'évolution ; de nombreux exemples sont pris en chimie organique, dans les grandes synthèses industrielles et dans le monde du vivant. Le fil directeur de ce programme sur l'évolution des systèmes chimiques, se décline autour de quatre questions :

A - La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ?

B - La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ?

C - Le sens spontané d'évolution d'un système chimique est-il prévisible ? Ce sens peut-il être inversé ?

D - Comment peut-on contrôler les transformations de la matière ?

L'enseignement de spécialité, essentiellement expérimental, reprend l'ensemble des activités du chimiste déjà rencontrées depuis la 2^{nde} et met en relief les techniques ou procédés utilisés au laboratoire ou dans l'industrie : extraire, identifier, créer et reproduire des espèces chimiques, effectuer des contrôles de qualités, élaborer un « produit » de consommation de la matière première à la formulation. Il donne l'occasion d'approfondir les notions présentées dans l'enseignement obligatoire.

(Voir en annexes : A.2, les horaires ; A.3, les contenus des enseignements de physique et de chimie au lycée ; A.4, le tableau synoptique : la chimie de la 2^{nde} à la terminale ; et dans la bibliographie les références des programmes officiels dans la rubrique : A propos de la réforme 1999-2001.

• Les points marquants du programme

On peut considérer quatre points principaux :

- la mise en place d'un outil d'analyse quantitative et d'une démarche pédagogique pour établir des bilans de matière : l'avancement et le tableau descriptif de l'évolution des systèmes ;

- une approche de l'évolution des systèmes chimiques vers l'équilibre (quotient de réaction), qui ne donne pas des idées fausses et qui n'hypothèque pas l'avenir (GEPS/CNP, BUP, 2002) ;

- une entrée sur la chimie organique (la chimie créatrice), qui ne soit pas basée sur les monographies ;
- des activités qui développent chez les élèves un double regard macroscopique et microscopique.

L'accompagnement des programmes

Pour la réforme de 1999-2001, en physique et en chimie des documents d'accompagnement ont été publiés par le CNDP (production imprimée et production numérique), et ont été distribués à tous les enseignants de lycée ; ils comportent des exemples de progressions, des activités, expérimentales, de documentation ou d'évaluation et des compléments scientifiques pour l'enseignant. Ils ont pour objectif, plus encore que les commentaires qui accompagnent les programmes, d'en expliciter les intentions. Ces documents ont été (ou vont être) mis en ligne sur le serveur Eduscol, site pédagogique du ministère de l'Éducation nationale.

L'information des enseignants s'est faite par la tenue de journées nationales animées par les membres du GEPS à destination des inspecteurs et des formateurs académiques qui, eux-mêmes, ont relayé ces journées au niveau de leur académie.

Par ailleurs, actuellement la DESCO est soucieuse d'établir une liaison enseignement secondaire/enseignement supérieur au travers d'une possibilité de formation permanente actualisée au niveau universitaire grâce à des sites mis en place en partenariat avec les écoles normales supérieures. (Voir dans la bibliographie, la rubrique : A propos de la réforme 1999-2001).

La formation des enseignants se poursuit par leur participation volontaire à des stages de formation continuée proposés dans le cadre des plans académiques de formation ; une lettre de cadrage indique les axes prioritaires dont les nouveaux programmes font partie et des appels d'offres sont lancés dans les établissements d'enseignement supérieur et auprès des formateurs.

Pour finir, soulignons que les innovations introduites dans les programmes et les réformes sont souvent destinées à ne pas être prises en charge par les enseignants... si elles ne sont pas accompagnées d'une formation continuée solide.

Notes et références

¹ *Le Monde de l'éducation*, La réforme qui fait peur, numéro spécial, avril 2000, p. 21-43.

² *Qu'apprend-on au collège ? Cahier d'exigences pour les collégiens*, CNDP et XO éditions, 2002.

³ Lorsqu'il n'est pas assuré par un enseignant spécifique, l'enseignement de la chimie est le plus souvent couplé à celui de biologie dans les lycées de nombreux pays européens (Maréché, 1998).

⁴ Cette sensibilité est directement liée à la formation initiale ; la formation continue des enseignants n'y remédie pas nécessairement.

⁵ La rédaction de cette partie a été faite en étroite collaboration avec Nicole Hulin du Centre Alexandre Koyré que nous remercions vivement. La documentation permettant d'approfondir ces informations est donnée dans la bibliographie, sous la rubrique *Aperçu historique sur deux siècles d'enseignement scientifique*.

⁶ Concernant les contenus de ces programmes, voir les principaux textes des *Bulletins Officiels* en bibliographie, dans la rubrique *A propos des réformes de 1978 et 1992*.

⁷ A rentrée 1972 commence une phase d'expérimentation avec les programmes de 2^{nde} : un baccalauréat expérimental est organisé en 1975 et la généralisation intervient en 1981.

⁸ En fait de la suggestion initiale, fort générale, d'inclure la dimension historique on est passé très rapidement à son introduction dans les seules classes littéraires où le programme est conçu, avant tout, pour « donner une culture générale, développer la curiosité scientifique des élèves et mettre en relief les méthodes propres aux sciences physiques ». Quant à la nécessité du décloisonnement des disciplines par la constitution d'enseignements interdisciplinaires relevant de l'initiative des enseignants, elle figure dans le cinquième principe du rapport établi par Pierre Bourdieu et François Gros en mars 1989.

⁹ Ces programmes donnent lieu à des aménagements en 1981 puis en 1986 sans qu'il y ait de changements notables dans les contenus.

¹⁰ Le groupe de travail constitué autour de Géory Delacote a une audience internationale ; le réseau ReCoDiC (Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie), créé en 1978 par le professeur Gomel de l'université de Poitiers réunit plus de 400 chimistes universitaires. Dans cette mouvance, plusieurs équipes de recherche universitaires sont créées, qui travaillent en collaboration plus ou moins étroite avec des spécialistes des sciences humaines et des sciences de l'éducation. Depuis la création de ces laboratoires, il est fait appel à des chercheurs en didactique des sciences dans la composition des groupes de réforme des programmes (GTD puis GEPS).

¹¹ Ce programme a donné lieu à des allègements, en 1998 pour les classes de 2^{nde}, 1^{ère} et terminale scientifique et à de nouveaux allègements en terminale S en 2001.

¹² En mars 2000, suite à la démission de Claude Allègre, Jack Lang devient ministre de l'Éducation nationale et les GTD changent d'appellation et deviennent GEPS.

¹³ Premier principe du rapport établi par Pierre Bourdieu et François Gros : *Principes pour une réflexion sur les contenus de l'enseignement*.

¹⁴ La France est de tous les pays européens celui qui donne le plus de place à l'enseignement expérimental.

¹⁵ Site des Olympiades nationales de la chimie : <http://www.olympiades-de-chimie.org/>

¹⁶ L'enseignement de sciences de la Terre a subi d'importantes modifications lors de cette réforme. Compte tenu de l'ampleur de la tâche, l'interface chimie-sciences de la Terre est demeurée peu explorée ; elle pourrait cependant constituer un lieu de rencontre particulièrement fécond dans l'avenir.

¹⁷ Adresse du site « La Main à la pâte » : <http://www.inrp.fr/lamp/>

¹⁸ Trois associations d'animation scientifique sont particulièrement présentes dans le cadre scolaire : l'*Association Nationale Sciences et Techniques Jeunesse* (ANSTJ, fondée en 1962), *Graine de Chimiste*, association créée en 1990 par des universitaires à partir d'une expérience muséologique, seule association d'animation scientifique spécialisée en chimie et, à un moindre degré dans le cadre scolaire, *Les petits débrouillards* ; la première antenne française de cette association originaire du Québec a été créée en 1986.

¹⁹ BO HS n° 1 du 14 février 2002.

²⁰ GEPS/CNP, 2000, *Actualité Chimique*, p. 27.

²¹ Voir les références BO et documents d'accompagnement en *annexe A.1*.

²² En particulier BO n° 20 du 16 mai 1996.

²³ <http://www.eduscol.education.fr/D0072/> ; également *Les itinéraires de découverte*, 2002, Scérén-CRDP Académie de Versailles (<http://www.ac-versailles.fr>).

²⁴ Disponible sur le site du groupe d'experts.

²⁵ Activités expérimentales des élèves en physique-chimie : *Quels enjeux d'apprentissage ?* CRDP de Basse Normandie, 1999.

²⁶ $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

²⁷ $\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (1)

$2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (2)

$2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (3)

²⁸ Le texte de Jean-Marie Lehn : *Alchimères*, document d'accompagnement de 1^{ère} S (p.49-51) introduit à la diversité.

Bibliographie

Cette bibliographie, en plus de remplir les fonctions habituelles d'une bibliographie, propose au lecteur, sous forme d'une présentation par rubriques, de lui donner accès à des références plus larges que celles strictement citées au fil du texte, en particulier concernant l'aperçu historique sur l'enseignement scientifique.

Aperçu historique sur deux siècles d'enseignement scientifique

Hulin N., *Compétence scientifique ou capacité à gérer le savoir scientifique, Clés à Venir*, 1997, 15, p. 5.

Hulin N., La chimie au sein des disciplines scientifiques. Perspective historique, Actes de la Journée disciplinaire sur l'enseignement de la chimie (Bordeaux, 1^{er} avril 1998) : *Quels savoirs enseigner dans les lycées*, université Paris-Sud ; republié dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1999, 815, p. 1007.

Hulin N., *Enseignement des sciences, Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences* (Lecourt D. dir.), PUF, 1999, p. 347.

Hulin N., *Frontières disciplinaires et organisation des cursus au XIX^e siècle, Études sur l'histoire de l'enseignement des sciences physiques et naturelles* (Hulin N. éd.), *Cahiers d'histoire et philosophie des sciences*, ENS Éditions, Lyon, 2001, 49, p. 49.

Hulin N., *Physique et humanités scientifiques – Autour de la réforme de l'enseignement de 1902. Études et documents* (Hulin N. dir.), Presses universitaires du Septentrion, Villeneuve d'Ascq, 2000.

- Hulin N., *Les Femmes et l'enseignement scientifique*, PUF, 2002.
- Hulin N., Décalages entre science enseignée et science savante : la physique en France, *L'histoire des sciences et des techniques* (Rosmorduc J. dir.), CRDP, Rennes, 1997, p. 39.
- Hulin N., Histoire des sciences et enseignement scientifique. Quels rapports ? Un bilan XIX^e et XX^e siècles. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1996, 768, p. 1201.
- Hulin N., L'enseignement de la physique d'un siècle à l'autre : évolution, permanence et décalages, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1998, 808, p. 1597.
- Hulin M., *Le mirage et la nécessité. Pour une redéfinition de la formation scientifique de base*, Presses de l'ENS et Palais de la Découverte, Paris, 1992.

Rapports

- Pierre Bourdieu et François Gros, *Principes pour une réflexion sur les contenus d'enseignement*, 1989 (<http://www.sauv.net/bourdgrs.htm>).
- François Mathey, *Les problèmes de l'enseignement de la chimie dans le secondaire : quelques résultats d'une enquête réalisée en 1989 à la demande de Monsieur Lionel Jospin, ministre de l'Éducation nationale*. Texte dactylographié, 1989.
- Philippe Meirieu, *Quels savoirs enseigner dans les lycées : rapport final du Comité d'organisation*, 1998 (<http://www.ladocumentationfrançaise.fr/brp/notices/984001017.shtml>).

A propos des réformes

• de 1978 :

- 2^{nde} : BO n° 16 du 20 avril 1978.
- 1^{ère} et terminale : BO n° 8 du 22 février 1979.

• de 1992 :

- 2^{nde} et 1^{ère} S : BO HS du 24 septembre 1992.
- Terminale S : BO HS n° 3 du 16 février 1995.

Lefour J.-M., Meheut M., Les nouveaux programmes de chimie du secondaire, *L'Actualité Chimique*, juillet-août 1994, p. 5.

A propos de l'enseignement des sciences à l'étranger

Maréché J., Les épreuves de physique et de chimie, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1998, 803, p. 743.

A propos de la didactique des sciences

- Astolfi J.-P., Darot E., Ginsburger-Vogel Y., Toussaint J., *Mots-clés de la didactique des sciences*, De Boeck Université, 1997.
- Fabre M., *Situations-problèmes et savoir scolaire*, PUF, 1999.
- Fensham P.J., De nouveaux guides pour l'alphabétisation scientifique, *La Revue canadienne de l'enseignement des sciences, des mathématiques et des technologies*, avril 2002, p. 137.
- Giordan A., *Apprendre*, Belin, 1998, a.
- Giordan A., *Une didactique des sciences expérimentales*, Belin, 1998, b.
- Goffard M., Des programmes de chimie à leur mise en œuvre, *Didaskalia*, 1994, 3, p. 129.
- Goffard M., *Les activités de documentation en physique et chimie*, Armand Colin, 1998.
- Joshua S., Dupin J.-J., *Introduction à la didactique des sciences et des mathématiques*, PUF, 1993.
- Martinand J.-L., Missions de l'éducation scientifique et technique, *Revue internationale d'éducation*, Sèvres, 2000, 25, p. 9.
- Martinand J.-L., Apprendre à modéliser, *Changement conceptuel et apprentissage des sciences – recherches et pratiques* (Toussaint R. dir.), Les éditions logiques, Québec, 2002, p. 47.
- Weil-Barais A., Dumas-Carre A., *Tutelle et médiation dans l'éducation scientifique*, Lang, Bern, Berlin, Frankfurt/M, New-York, Paris, 1998.
- La réaction chimique, *Aster*, 1994, 18.

A propos de la réforme 1999-2001

• Programmes publiés au Bulletin Officiel

- 2^{nde} : BO HS n° 6 du 12 août 1999.
- 1^{ère} S et 1^{ère} L : BO HS n° 7 du 31 août 2000, vol. 5.
- Terminale S : BO HS n° 4 du 30 août 2001 (PC ; Maths) et n° 5 (SVT).

• Documents d'accompagnement physique-chimie

- 2^{nde}, physique, 2000, CNDP 755A0036.
- 2^{nde}, chimie, 2000, CNDP 755A0037.
- 1^{ère} S, physique, 2002, CNDP 755A0133.
- 1^{ère} S, chimie, 2002, CNDP 755A0129.
- Terminale S, enseignement obligatoire et spécialité : à paraître mais disponibles sur le site du groupe d'experts.

• Articles GEPS/CNP chimie

- Davous D., Feore M.-C., Fort L., Leveque T., Mauhourat M.-B., Perchard J.-P., Jullien L., Le nouveau programme de chimie de la classe de seconde : transformation chimique d'un système, le modèle de la réaction chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1999, 93, p. 3.
- Davous D., Feore M.-C., Fort L., Gleize R., Leveque T., Mauhourat M.-B., Zobiri T., Jullien L., Le nouveau programme de chimie de la classe de

première scientifique – La mesure en chimie. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 2000, 94, p. 1.

- Davous D., Feore M.-C., Fort L., Gleize R., Leveque T., Mauhourat M.-B., Zobiri T., Jullien L., La chimie au lycée, le nouveau programme de la classe de première scientifique, *L'Actualité Chimique*, 2000, 10, p. 23.
- Davous D., Dumont M., Feore M.-C., Fort L., Gleize R., Mauhourat M.-B., Zobiri T., A propos des nouveaux programmes de chimie en terminale S, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 2002, 96, p. 21.
- Davous D., Dumont M., Feore M.-C., Fort L., Gleize R., Mauhourat M.-B., Zobiri T., Jullien L., Autour des notions d'évolution et d'équilibre : une analogie hydraulique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 2003, 97, p. 1.

Quelques sites pour en savoir plus

- Bulletin officiel : <http://www.education.gouv.fr/bo/>
- Eduscol : <http://www.eduscol.education.fr/>
- (2^{nde}, 1^{ère} S et L, option MPI, terminale S - sauf chimie, voir site groupe d'experts).
- Groupe d'experts (terminale S) : <http://membres.lycos.fr/groupeexperts> ou <http://groupeexperts.dyndns.org>
- CNDP : http://www.cndp.fr/textes_officiels/lycee/phychim/accueil.htm
- ENS-Lyon (1^{ère} L SVT) : <http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre>
- Ressources nationales de chimie, Educnet : <http://www.educnet.education.fr/rnchimie/>
- Association de professeurs :
 - . de physique-chimie de l'enseignement secondaire : Union des physiciens (UDP) : <http://www.cnam.fr/hebergement/udp>
 - . de classes préparatoires aux Grandes écoles : Union des professeurs de spéciales (UPS) : <http://www.prepas.org/accueil.htm>
 - . de sciences et techniques industrielles : Union des professeurs de sciences et techniques industrielles (UPSTI) : <http://www.prepas.org/accueil.htm>
- Sociétés savantes :
 - . SFC (Société Française de Chimie) : <http://www.sfc.fr>
 - . SFP (Société Française de Physique) : <http://www.sfp.in2p3.fr/SFP>



De gauche à droite : Ludovic Jullien est membre du Conseil national des programmes (CNP). Thérèse Zobiri, Manuel Dumont, Dominique Davous*, Laure Fort, Marie-Claude Féore, Robert Gleize et Marie-Blanche Mauhourat sont membres du Groupe d'experts pour les programmes scolaires (GEPS), groupe physique-chimie.

* UPMC-GREDIC, case 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex. Tél. : 01 44 27 30 17. Fax : 01 44 27 25 02. E-mails : ludovic.jullien@ens.fr, therese.zobiri@wanadoo.fr, manuel.dumont@ac-versailles.fr, davous@ccr.jussieu.fr, laure.fort@wanadoo.fr, feore@wanadoo.fr, robert.gleize@wanadoo.fr, mb.mauhourat@ac-versailles.fr

Annexe A.1 - Second degré : premier cycle, le collège.**Bulletins Officiels**6^e : BO n° 48 du 28 décembre 1995.5^e et 4^e : BO n° 5 du 30 janvier 1997.3^e : BO n° 10 HS du 15 octobre 1998.**Documents d'accompagnement des programmes**5^e et 4^e, 1997, CNDP 755 02062.3^e, 1999, CNDP 755 03171.

Physique-Chimie : horaires en physique-chimie et contenus en chimie			
Niveau	Horaire par semaine	Horaire cumulé sur l'année scolaire (environ 36 semaines)	Contenus en chimie
6 ^e : 815 000 élèves*	/	/	/
5 ^e : 780 000 élèves	1,5 h	54 h	L'eau et les solutions : notion de corps pur et de mélange ; modèle particulaire.
4 ^e : 777 000 élèves	1,5 h	54 h	L'air et les combustions ; première approche de la réaction chimique
3 ^e : 705 000 élèves	2 h	72 h	Les matériaux : leurs réactions avec l'air et les solutions acides ; les solutions ioniques
Soit un total de 180 heures d'enseignement de physique-chimie (partagées, en principe, par moitié).			
*Chiffres de l'année 2001-2002.			

Annexe A.2 - Second degré : 2^e cycle, le lycée général et technologique.

Chimie : horaires			
Niveau	Horaire en classe entière par semaine	Horaire de TP par quinzaine	Horaire cumulé sur l'année scolaire (environ 30 semaines)
2^{nde} de détermination 505 000 élèves*	1 h	1,5 h	54 h dont 24 h de TP
1^{ère} scientifique 152 000 élèves	1 h	2 h	60 h dont 30 h de TP
Terminale scientifique <i>Enseignement obligatoire</i> 152 000 élèves	1,25 h	2 h	67 h dont 30 h de TP
Terminale scientifique <i>Enseignement de spécialité</i> 46 000 élèves	/	2 h	30 h de TP
Soit un total de 211 heures d'enseignement de chimie en comptant l'enseignement de spécialité et de 181 heures sans la spécialité ; 54 % du temps est consacré aux TP, avec la spécialité et 47 %, sans la spécialité.			
*Chiffres de l'année 2001-2002.			

Physique : horaires			
Niveau	Horaire en classe entière par semaine	Horaire de TP par quinzaine	Horaire cumulé sur l'année scolaire (environ 30 semaines)
2^{nde} de détermination 505 000 élèves*	1 h	1,5 h	54 h dont 24 h de TP
1^{ère} scientifique 152 000 élèves	1,5 h	2 h	75 h dont 30 h de TP
Terminale scientifique <i>Enseignement obligatoire</i> 152 000 élèves	1,75 h	2 h	82 h dont 30 h de TP
Terminale scientifique <i>Enseignement de spécialité</i> 46 000 élèves	/	2 h	30 h de TP
Soit un total de 241 heures d'enseignement de physique en comptant l'enseignement de spécialité et de 211 heures sans la spécialité ; 47 % du temps est consacré aux TP, avec la spécialité et 40 %, sans la spécialité.			
*Chiffres de l'année 2001-2002.			

Annexe A.3 - Contenus des programmes de physique-chimie au lycée.

2^{de} : un enseignement fondamental (80 %) et un enseignement thématique	
Chimie	Physique
I. « Chimique ou naturel ? » (4 TP, 8 HCE*)	I. Exploration de l'espace (5 TP, 10 HCE)
1. La chimie du monde : mise en évidence de l'ubiquité des espèces chimiques 2. Le monde de la chimie : approche expérimentale et historique de l'extraction, de la séparation et de l'identification d'espèces chimiques 3. Le monde de la chimie : la synthèse des espèces chimiques au laboratoire et dans l'industrie	1. De l'atome aux galaxies . Présentation de l'univers . Échelle des longueurs . L'année lumière 2. Messages de la lumière : propagation, réflexion, dispersion, spectres
II. Constitution de la matière (4 TP, 8 HCE)	II. L'univers en mouvement et le temps (4 TP, 8 HCE)
1. Des modèles simples de description de l'atome 2. De l'atome aux édifices chimiques 3. La classification périodique des éléments	1. Mouvements et forces dans l'univers 2. Le temps : mesure de durées
III. Transformations de la matière (4 TP, 8 HCE)	III. L'air qui nous entoure (3 TP, 6 HCE)
1. Outils de description d'un système : . De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique : la mole . Concentration molaire des espèces moléculaires en solution 2. Transformation chimique d'un système . Modélisation de la transformation : réaction chimique . Bilan de matière	1. Du macroscopique au microscopique 2. Lien entre agitation thermique et température : équation d'état des gaz parfaits
*HCE : heures classe entière.	

1^{ère} S	
Chimie	Physique
I. La mesure en chimie (8 ou 9 TP, 16 HCE)	I. Les interactions fondamentales (1 TP, 3 HCE)
A. Pourquoi mesurer des quantités de matière ? B. Grandeurs physiques liées aux quantités de matière : masse, volume, pression, concentration C. Comment déterminer des quantités de matière en solution à l'aide d'une mesure physique ? L'exemple de la conductimétrie D. Comment déterminer des quantités de matière en solution à l'aide de la réaction chimique (les titrages) ?	1. Particules élémentaires 2. Interactions fondamentales 3. Interactions et cohésion de la matière à diverses échelles
II. La chimie créatrice (4 ou 5 TP, 11 HCE)	II. Forces, travail et énergie (6 TP, 18 HCE)
A. La chimie organique : de sa naissance à son omniprésence dans le quotidien B. Apprendre à lire une formule chimique : squelettes carbonés et groupes caractéristiques	A. Forces et mouvements B. Travail mécanique et énergie
III. L'énergie au quotidien : la cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations (0,5 TP, 4 HCE)	III. Electrodynamique (5 TP, 15 HCE)
1. La cohésion de la matière 2. Les transformations de la matière : aspects énergétiques et effets thermiques associés 3. Quelques applications au quotidien des effets thermiques	A. Circuit électrique en courant continu B. Magnétisme. Forces électromagnétiques
	IV. Optique (3 TP, 9 HCE)
	1. Conditions de visibilité d'un objet 2. Images formées par les systèmes optiques 3. Un exemple d'appareil optique

Terminale S	
Enseignement obligatoire	
Chimie	Physique
Introduction : les questions qui se posent au chimiste (1 HCE)	Introduction à l'évolution temporelle des systèmes (1 TP)
A. La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ? (2 TP, 9 HCE) 1. Transformations lentes et rapides 2. Suivi temporel d'une transformation 3. Quelle interprétation donner au niveau microscopique ?	A. Propagation d'une onde ; ondes progressives (2 TP, 9 HCE) 1. Les ondes mécaniques progressives 2. Ondes progressives mécaniques périodiques 3. La lumière, modèle ondulatoire
B. La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ? (4 TP, 9 HCE) 1. Une transformation chimique n'est pas toujours totale et la réaction a lieu dans les deux sens 2. Etat d'équilibre d'un système 3. Transformations associées à des réactions acido-basiques en solution aqueuse	B. Transformations nucléaires (2 TP, 7 HCE) 1. Décroissance radioactive 2. Noyaux, masse, énergie
C. Le sens « spontané » d'évolution d'un système est-il prévisible ? Le sens d'évolution d'un système chimique peut-il être inversé ? (3 TP, 9 HCE) 1. Un système chimique évolue spontanément vers l'état d'équilibre 2. Les piles, dispositifs mettant en jeu des transformations spontanées permettant de récupérer de l'énergie 3. Exemples de transformations forcées	C. Evolution des systèmes électriques (3 TP, 10 HCE) 1. Cas d'un dipôle RC 2. Cas du dipôle RL 3. Oscillations libres dans un circuit RLC série
D. Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière, exemple pris dans les sciences de l'ingénieur et dans les sciences de la vie (4 TP, 7 HCE) 1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse 2. Des exemples de contrôle de l'évolution de système chimiques pris dans l'industrie chimique et dans les sciences de la vie	D. Evolution temporelle des systèmes mécaniques (5 TP, 22 HCE) 1. La mécanique de Newton 2. Etude de cas 3. Systèmes oscillants 4. Aspects énergétiques 5. L'atome et la mécanique de Newton : ouverture au monde quantique
	E. L'évolution temporelle des systèmes et la mesure du temps (2 HCE)

Terminale S	
Enseignement de spécialité	
Chimie	Physique
<i>Le chimiste et le quotidien : mise en relief des activités du chimiste et des techniques ou procédés utilisés au laboratoire ou dans l'industrie.</i>	
A. Extraire ou identifier des espèces chimiques (2 TP)	A. Produire des images, observer (5 TP)
B. Créer et reproduire des espèces chimiques (2 TP)	B. Produire des sons, écouter (5 TP)
C. Effectuer des contrôles de qualité (4 TP)	C. Produire des signaux, communiquer (4 TP)
D. Elaborer un « produit » de consommation : de la matière première à la formulation (3 TP)	

Annexe A.4 - Tableau synoptique : la chimie de la 2^{nde} à la terminale.

	2 ^{nde}	1 ^{ère S}	Terminale S
A propos des transformations			
Espèce chimique	Carte d'identité d'une espèce chimique (formule brute, propriétés physico-chimiques, etc.)		
Acide - base	Acidité et papier pH.	Réactions acido-basiques. Couple acide/base.	Produit ionique de l'eau, constante d'acidité K_A et pK_A . Domaines de prédominance. Indicateur coloré.
Oxydant - réducteur		Réactions d'oxydoréduction. Couple oxydant/réducteur.	Pile : prévision du sens du courant par comparaison de $Q_{r,i}$ et K ou f.é.m. Electrolyse : mise en évidence, sans prévision.
Transformation	État initial, état final. Mise en évidence d'une transformation.	Transformations totales. Suivi d'une transformation à l'aide d'une grandeur physique.	Transformations lentes. Transformations non totales.
Réaction	Processus associé à la transformation. Écriture symbolique : l'équation chimique.	Réactions acido-basiques, d'oxydoréduction, de polymérisation, de substitution, d'élimination, d'addition.	Réactions : estérification, hydrolyse d'un ester, saponification, action d'un anhydride d'acide sur un alcool. Compétition entre réactions au cours d'une transformation.
Avancement x, en mol	Introduction de l'outil avancement, x , dans le tableau d'évolution du système.	Prévision de l'état final à l'aide de l'avancement maximal (disparition du réactif limitant) ; détermination de l'équivalence (disparition des réactifs).	Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ Détermination de $x_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre à partir de K et des conditions initiales. Taux d'avancement : $\tau = x_{\text{éq}}/x_{\text{max}}$
Évolution des systèmes chimiques	Evolution vers l'état final correspondant à la disparition du réactif limitant.	Titrages. Synthèses organiques.	Vitesse d'évolution. Temps de demi-réaction Évolution vers l'équilibre chimique ; état d'équilibre dynamique ; K ; critère d'évolution ; comparaison de $Q_{r,i}$ et K .
Grandeurs physiques			
Masse, volume, pression, quantité de matière	Solution moléculaire ; solvant ; soluté ; mol ; concentration molaire ; volume molaire.	Solutions ioniques ; concentration molaire apportée en soluté, c ; concentrations molaires effectives des ions dissous.	Concentration molaire des espèces en solution pour un état donné d'un système.
Conductance		Migration des ions. Conductance, G ; conductivité ; conductivité molaire ionique ; relation avec les concentrations molaires effectives des ions. Dosages.	Outil d'accès à la constante d'équilibre (constante d'acidité). Dosages.
Absorbance pH	Papier pH et acidité.		Absorbance, relation de Beer-Lambert. Définition et mesure du pH ; indicateurs colorés.
Au niveau microscopique			
Entité - interactions	Carte d'identité d'un élément chimique. Atomes ; ions monoatomiques ; molécules. Liaison covalente. Géométrie des molécules.	Solides ioniques. Ions solvatés. Courant dans les solutions. Molécules organiques (groupes caractéristiques). Cohésion de la matière : les molécules, assemblages d'atomes et les phases condensées, assemblages de molécules.	Molécules organiques (nouveaux groupes caractéristiques). Cinétique : chocs et chocs efficaces. Etat d'équilibre dynamique d'un système.
Double regard microscopique/macroscopique			
Relation structure-propriétés		Dissolution dans l'eau et solvatation ; mobilité des ions. Relation entre la structure des entités et les propriétés macroscopiques des espèces chimiques (influence de la chaîne carbonée et des groupes caractéristiques).	Propriétés des savons (hydrophile - hydrophobe).

Annexe B.1 - A propos de l'évaluation des capacités expérimentales.

Compte tenu de la part importante accordée à l'enseignement expérimental dans l'enseignement de la physique et de la chimie en France, il est important d'évaluer les compétences acquises au cours des manipulations.

L'évaluation des capacités expérimentales a été généralisée à toutes les académies en 2000-2001¹ : pendant une durée de 45 minutes, l'élève réalisait une manipulation, extraite d'une banque de sujets², sous le contrôle d'un enseignant disposant d'une grille d'observation. La note obtenue (inscrite sur le livret scolaire) portait sur la façon de manipuler, sur les résultats expérimentaux et sur l'exploitation des résultats.

À la session 2003 du baccalauréat, série scientifique, la nouvelle épreuve de physique chimie, notée sur 20, comportera, désormais deux parties : une épreuve pratique d'une durée de 1 heure, notée sur 4 points et une épreuve écrite d'une durée de 3 heures 30, notée sur 16 points³.

Pour l'épreuve écrite, des sujets « zéro » sont publiés sur le site Eduscol. Pour l'épreuve pratique, une liste de compétences à faire acquérir lors des séances expérimentales devrait paraître prochainement ; la banque nationale de sujets, en cours d'élaboration, devrait être mise à disposition des professeurs dans le courant du 2^e trimestre (parmi la centaine de sujets, seule une vingtaine de sujets serviront de support à l'évaluation 2003 ; leur liste devrait être publiée au début du 2^e trimestre).

¹BO n° 13 du 29 mars 2001.

²Pour plus d'informations sur cette évaluation, consulter le site de l'académie de Nancy : www.ac-nancy.metz.fr.

³BO n° 27 du 4 juillet 2002.

Annexe B.2 - Grille de suivi des compétences mises en jeu lors des séances de travaux pratiques.

(BO HS n° 6 du 12 août 1999, p. 9).

Compétences expérimentales	TP 1	TP 2	TP 3	TP 4	TP 5	TP 6	TP 7	TP 8	TP 9
I – COMPÉTENCES LIÉES À L'EXPÉRIMENTATION											
Formuler une hypothèse sur : un événement susceptible de se produire ou de s'être produit, un paramètre pouvant jouer un rôle dans un phénomène.											
Proposer une expérience : susceptible de valider ou d'infirmer une hypothèse, répondant à un objectif précis.											
Analyser des résultats expérimentaux, les confronter à des résultats théoriques.											
Déterminer le domaine de validité d'un modèle.											
II – COMPÉTENCES LIÉES AUX MANIPULATIONS ET AUX MESURES											
Respecter les consignes : protection des personnes et de l'environnement.											
Agir en suivant un protocole fourni (texte ou schéma).											
Faire le schéma d'une expérience.											
Reconnaître, nommer, choisir et utiliser le matériel de laboratoire (verrerie, instruments de mesure, etc.).											
Exprimer un résultat avec un nombre de chiffres significatifs compatibles avec les conditions de l'expérience.											
Faire l'étude statistique d'une série de mesures indépendantes en utilisant une calculatrice ou un tableur.											
Utiliser les technologies de l'information et de la communication.											

Intérêts et originalités de l'électrochimie dans une formation scientifique

Bernard Trémillon

Summary

Place and interest of electrochemistry in scientific cursus

With regard to electrochemistry, the paper begins by reminding which is the domain included in its education and the corresponding theoretical contents. The relationship between electric current and electrode potential which characterizes each electrochemical system is the pivot of the study of electrochemistry: on the one hand, its analysis leaning on theory brings knowledge of the process into play; on the other hand, the characteristics experimentally obtained or theoretically built allow to predict the setting up of applications through the choice of conditions of operation.

The different sorts of applications form the purpose of a short survey. The « forced » electrolysis is used in view of preparing or separating and purifying products, especially the electrochemical refining of metals. The « spontaneous » electrolysis allows inversely to produce electric current thanks to devices called batteries. Beside these two typical exploitation domains, a number of other fields of the applied science and technology used electrochemical processes. The most noticeable one is metal corrosion. A special place in the applications must be reserved also to the exploitation in chemical analysis. In all the applications, the chemical reactions in solution appear as a chief factor of action.

The question of the formative education in electrochemistry is discussed by adhering to the intellectual approach that I. Prigogine and I. Stengers has called « experimental dialogue ». As a conclusion, it is asserted that electrochemistry is worth of a notable place in scientific education, principally as a formation of spirit consisting of the capacity for approaching and solving practical problems by means of analytical way of reasoning.

Mots-clés

Enseignement, formation scientifique, électrochimie, réactions en solution, applications et méthodes de l'électrochimie.

Key-words

Scientific education, electrochemistry, reactions in solution, applications and methods of electrochemistry.

Aux organisateurs de ces journées, que je tiens d'abord à remercier de leur invitation à y participer, j'avais proposé de choisir entre trois titres d'exposés orientés un peu différemment, dont celui-ci qui a été retenu et qui est axé sur la question de la place et de l'intérêt de l'électrochimie dans une formation scientifique. En fait, j'ai été heureux de ce choix car le problème de la formation, notamment pour les ingénieurs, et des moyens pédagogiques pour y contribuer efficacement a été, tout au long de ma carrière d'enseignant et de chercheur, ma préoccupation majeure. C'est que l'inculcation d'une formation requiert bien plus d'effort sur le plan pédagogique et est beaucoup plus exigeante que le seul enseignement de connaissances. Entre les deux, il y a la différence qu'il y a entre faire acquérir seulement un savoir, c'est-à-dire le moyen de comprendre et d'expliquer des phénomènes, et faire acquérir un savoir-faire, qui nécessite bien sûr le savoir mais implique en outre la capacité d'agir, de se servir des connaissances pour résoudre les problèmes concrets. Inculquer un savoir-faire exige donc une véritable stratégie pédagogique, qui découle de l'interrogation : comment apprendre à l'étudiant à être capable de résoudre les problèmes concrets, en exploitant ses connaissances ;

par conséquent quelles connaissances lui fournir et de quelle façon les lui enseigner pour arriver à cet objectif le plus efficacement possible ?

Avant d'essayer d'apporter une réponse à cette question pour le cas qui nous intéresse ici, la formation à l'électrochimie, il convient tout d'abord de rappeler le domaine couvert par celle-ci et son contenu théorique.

Domaine et contenu théorique de l'électrochimie

L'édification de toute cette discipline – c'est son originalité première – part d'un acte fondamental simple qui est le transfert de charge électrique à travers l'interface entre deux phases contenant l'une des ions mobiles et l'autre des électrons libres (ou des trous d'électron dans le cas d'un semi-conducteur de type *p*). Cet acte fondamental implique la production concomitante au voisinage immédiat de l'interface d'une transformation chimique de type redox (oxydation ou réduction, selon le sens du transfert de charge), sans laquelle le transfert de charge ne peut se réaliser (*figures 1 et 1'*). Cette transformation, localisée à

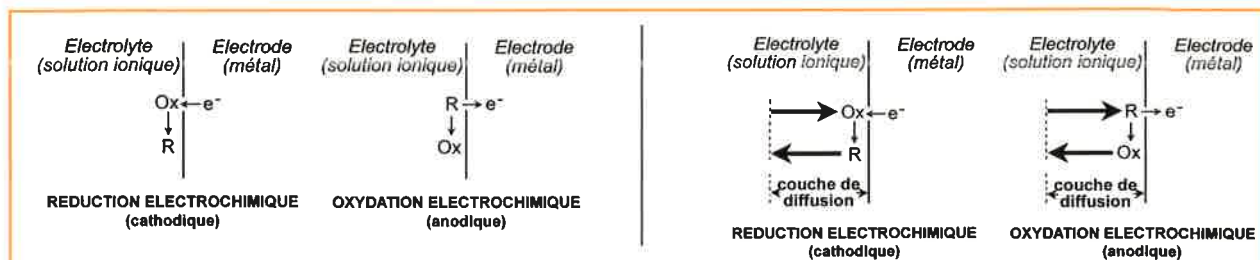


Figure 1 - Le processus élémentaire de transfert de charge à une interface électrode-électrolyte.

Ox désigne une espèce chimique accepteur d'électron(s) et R une espèce donneur d'électron(s) (couple rédox $Ox + (n) e^- = R$).

Figure 1' - Formation d'une couche de diffusion (d'épaisseur variable ou stationnaire) dans l'électrolyte près de la surface de l'électrode, consécutivement aux gradients de concentration apparaissant à la surface de l'électrode du fait des réactions électrochimiques.

l'interface, entraîne des variations spatiales, c'est-à-dire des gradients de concentration des espèces chimiques concernées, dont résultent un effet de diffusion de ces espèces, celle(s) consommée(s) diffusant vers l'électrode et celle(s) produite(s) diffusant à partir de l'électrode, et la formation d'une couche de diffusion (d'épaisseur variable ou rendue stationnaire) jouxtant l'électrode.

Dès lors que l'on aborde la production de ce processus, on se trouve confronté à la nécessité de constituer une chaîne électrochimique formée d'une ou de plusieurs phases conductrices ioniques, que l'on appelle électrolytes, en contact et placées entre deux conducteurs électroniques constituant les extrémités de la chaîne, désignées comme électrodes (figure 2). C'est le dispositif minimal qui permet alors de réaliser des transferts et migration de charges correspondant à la circulation d'un courant électrique à travers le système. Ce courant se trouve ainsi conditionné par la production aux deux interfaces électrode-électrolyte de la chaîne de transformations chimiques que l'on désigne sous le vocable de réactions électrochimiques, et l'électrochimie peut être définie comme la science des transformations chimiques provoquées par (ou qui provoquent) du courant électrique.

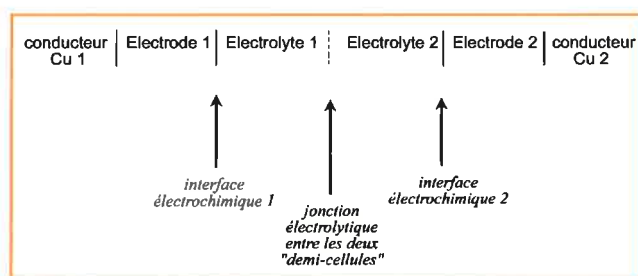


Figure 2 - La « chaîne électrochimique » constituée dans une cellule.

Une différence de potentiel électrique $V = \phi(Cu\ 2) - \phi(Cu\ 1)$ mesurable et modifiable est établie entre les deux bornes de la cellule.

Pour étudier les processus électrochimiques à l'interface 2, en contrôlant le potentiel d'électrode 2, le système 1 (la demi-cellule) est choisi comme « électrode de référence ».

Si les réactions aux électrodes sont les processus centraux de l'électrochimie, au cœur de celle-ci se trouvent également les électrolytes, lesquels, à part certains électrolytes solides, sont formés par des liquides ionisés et surtout par des solutions contenant des espèces ioniques libres, c'est-à-dire douées de mobilité au sein du milieu, à une concentration

suffisamment élevée. Parce que les processus aux électrodes en sont directement tributaires, les propriétés des électrolytes occupent une place cruciale, à côté des premiers, dans le contenu fondamental de l'électrochimie. La nature et l'état des ions en solution, leur mobilité, puisque de celle-ci dépend l'aptitude de l'électrolyte à conduire le courant électrique, sont des propriétés directement en rapport avec les processus électrochimiques, mais il faut aussi prendre en compte la réactivité chimique (et non plus électrochimique) dans le milieu électrolytique des espèces dites « électroactives », c'est-à-dire susceptibles d'intervenir dans les processus aux électrodes.

En tout premier lieu, ces espèces électroactives faisant partie de la catégorie des systèmes oxydant-réducteur (ou systèmes redox), on sait qu'un tel système, qui peut échanger des électrons avec une électrode, le peut également avec un autre système du même type, conduisant à la production d'une réaction chimique d'échange d'électrons dite réaction d'oxydation-réduction (ou d'oxydoréduction), sans faire intervenir d'électrode. Ainsi l'on peut voir dans les réactions électrochimiques, résultat des processus aux électrodes, une façon particulière de réaliser des transformations par oxydation ou par réduction, sans la nécessité d'ajouter un réactif oxydant ou réducteur comme dans le cas des réactions chimiques redox.

D'autre part, et c'est là un aspect tout à fait essentiel, on sait que l'on peut agir sur les équilibres redox en solution par modification de la forme chimique des oxydants et des réducteurs, en exploitant leurs propriétés acidobasiques et en agissant sur le pH de la solution, ou en exploitant, dans le cas des ions métalliques, leurs propriétés de complexabilité par addition de réactifs complexants. Dès lors, les mêmes actions sont envisageables pour modifier la réactivité électrochimique, c'est-à-dire pour agir sur la production des processus électrochimiques. En conséquence, une maîtrise de toutes les réactions en solution apparaît comme un élément capital de celle de l'électrochimie, et il me paraît logique et essentiel pour celle-ci d'englober dans son propre domaine celui des réactions chimiques en solution (même si ce sont principalement les chimistes analystes qui, pour répondre à leurs besoins méthodologiques, en ont développé la connaissance et l'exploitation à une certaine époque).

Concernant le traitement théorique de tous ces phénomènes englobés dans le périmètre de l'électrochimie, il peut être remarqué que ce traitement fait appel à des concepts et à des traitements de base de plusieurs disciplines fondamentales. Il s'agit pour commencer de la thermodynamique, dont les processus de l'électrochimie constituent un champ d'application particulièrement concret et démonstratif (aussi bien

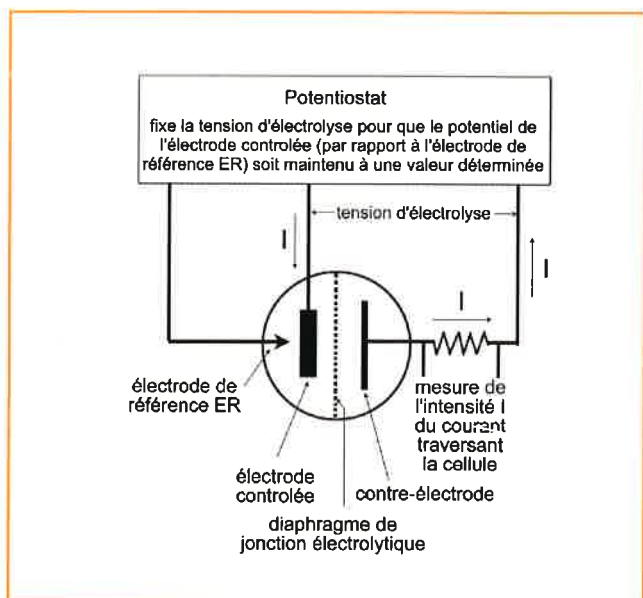


Figure 3 - Schéma de principe d'un circuit d'électrolyse à potentiel d'électrode contrôlé.

en ce qui concerne la thermodynamique des processus irréversibles que celle des systèmes à l'équilibre). En deuxième lieu, il a été fait appel, pour exprimer le déroulement des processus aux électrodes, aux théories de la cinétique chimique (théorie de l'état de transition activé, mécanismes réactionnels), avant que des lois issues de la mécanique quantique et de la physique des solides ne soient à leur tour invoquées pour ce traitement (transferts d'électrons par effet tunnel, théorie des bandes d'énergie électronique dans les solides conducteurs ou semi-conducteurs). En troisième lieu, le processus de migration ionique et le caractère de la réaction électrochimique d'être une réaction localisée à une interface, impliquant des effets de diffusion, conduisent à faire appel aux lois du transport de matière (ou transfert de masse), dont celles de l'hydrodynamique pour exprimer le transport en tenant compte du mouvement qui peut être imprimé à l'électrolyte liquide.

Il est important d'observer que, même sur le plan purement théorique, l'on ne peut décrire complètement les phénomènes électrochimiques sans être obligé de situer les processus dans leur contexte expérimental, c'est-à-dire dans le dispositif réel qui constitue la cellule électrochimique où est réalisée la chaîne définie ci-dessus. En effet, aucune solution algébrique des équations générales du transport de matière, associé nécessairement à la production de réaction électrochimique, ne peut être obtenue sans prendre en compte les caractéristiques à la fois géométriques et mécaniques du dispositif expérimental réalisé dans la cellule.

Enfin, la nature des processus électrochimiques les fait entrer dans le champ d'application des lois de l'électrostatique (distributions des charges et du potentiel électrique au voisinage de l'interface électrochimique) et de l'électrodynamique, la cellule électrochimique apparaissant sous cet angle comme un élément du circuit électrique qu'il faut réaliser pour provoquer la production de ces processus. Cette dernière se traduit par la circulation d'un courant dont l'intensité est mesurable ; par ailleurs, entre les bornes de la cellule s'établit spontanément en circuit ouvert, d'une façon générale, une différence de potentiel électrique également mesurable (et dont l'analyse peut être spéculativement effectuée),

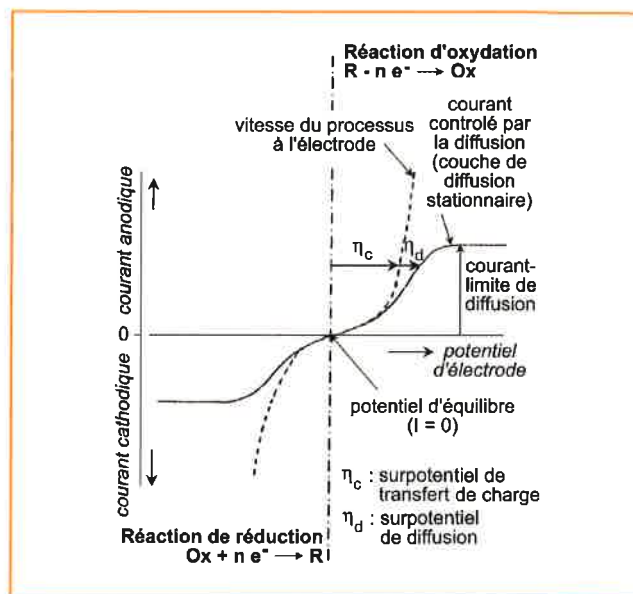


Figure 4 - Caractéristique courant-potential d'électrode d'un système électrochimique simple ($Ox + n e^- = R$) (en régime de diffusion stationnaire).

dont la modification imposée par un dispositif électrique adéquat apporte la contrainte productive et cinétiquement contrôlante des processus électrochimiques. On est ainsi conduit à la notion de relation courant-potential d'électrode caractérisant chaque « système électrochimique » présent à une interface électrode-électrolyte, relation dépendant, outre de la nature et de la teneur des constituants électroactifs ainsi que de la nature de l'électrode et de l'électrolyte, de la façon dont sont réalisés dans la cellule les processus de transport de ces constituants en solution (figures 3 et 4).

Les caractéristiques courant-potential d'électrode des systèmes électrochimiques, dont la détermination expérimentale est l'objet de la méthode instrumentale analytique dénommée « voltampérométrie », constituent en fin de compte l'aboutissement de tout le traitement théorique qui vient d'être évoqué, ce dernier permettant en principe d'en prévoir la forme et l'équation algébrique (figure 4). A l'inverse, l'analyse des caractéristiques déterminées expérimentalement (les voltampérogrammes) fournit, en s'appuyant sur la théorie, la connaissance des processus mis en jeu. Mais c'est aussi en partant de ces caractéristiques qu'une prévision méthodique des diverses applications est possible. On peut donc considérer que les caractéristiques courant-potential des systèmes électrochimiques constituent le pivot de l'étude de l'électrochimie.

Les électrochimistes, qui sont souvent aussi électriciens, ont appliqué aux cellules électrochimiques une méthodologie d'analyse des caractéristiques électriques basée sur les mesures d'impédance électrique, faisant appel à une excitation de type sinusoïdal de faible amplitude surimposée à la tension de l'élément de circuit étudié, en l'occurrence la cellule électrochimique. L'obtention des caractéristiques électrochimiques est alors basée, non plus sur l'analyse de la variation du courant (la réponse du système) en fonction de la valeur de la tension (différence de potentiel) électrique imposée (la contrainte du système), mais sur celle de la réponse, ici la composante alternative de faible amplitude du courant, en fonction de la fréquence de la contrainte alternative de tension ; ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de spectroscopie d'impédance. L'impédance électrique Z

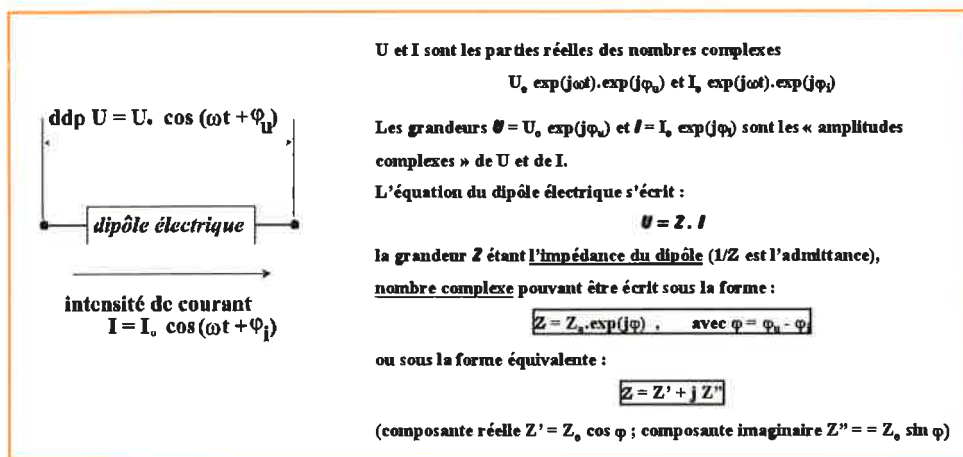
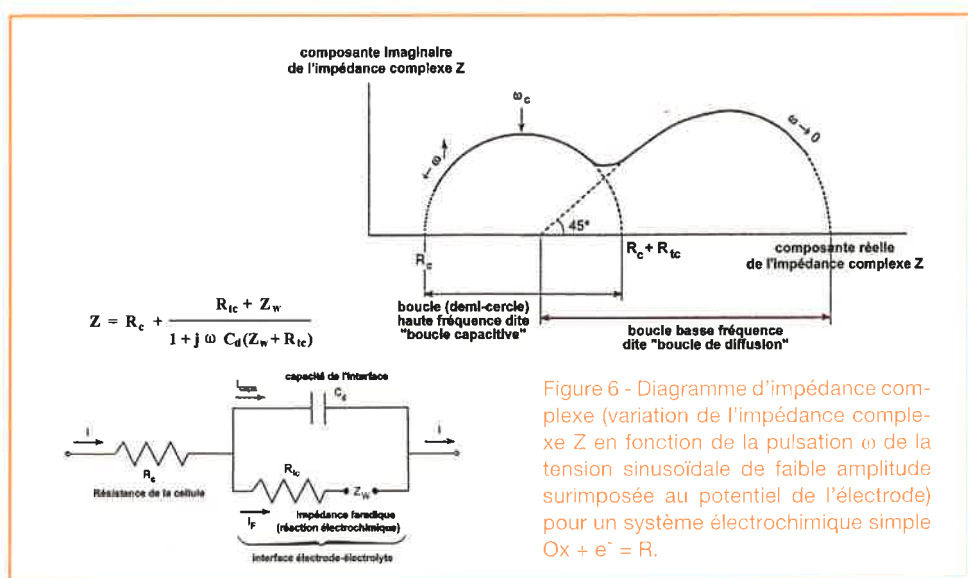


Figure 5 - Impédance complexe.

Figure 6 - Diagramme d'impédance complexe (variation de l'impédance complexe Z en fonction de la pulsation ω de la tension sinusoïdale de faible amplitude surimposée au potentiel de l'électrode) pour un système électrochimique simple $Ox + e^- = R$.

étant exprimée par un nombre complexe, le principal mode de représentation des résultats consiste à inscrire dans un plan la composante imaginaire en ordonnée et la composante réelle en abscisse, un point du plan correspondant ainsi à une fréquence donnée (figure 5). En joignant les points obtenus à différentes fréquences, on obtient une courbe qui constitue le spectre d'impédance du processus (figures 6 et 6'). Cette méthodologie conduit à l'établissement de circuits électriques (composés de résistances, capacités, selfs) équivalents à la cellule mise en œuvre, et par déduction de circuits électriques équivalents aux différents systèmes électrochimiques. La finalité est la traduction des caractéristiques de circuit équivalent en termes de processus aux électrodes, notamment sur le plan des mécanismes réactionnels, en modélisant le processus postulé et en établissant, à partir de la relation courant-potentiel et par une procédure de calcul mathématique, l'expression théorique de l'impédance complexe dont les paramètres sont ajustés pour rendre compte des résultats expérimentaux. Il s'agit d'une méthode efficace et puissante depuis que les micro-ordinateurs facilitent l'ajustement évoqué, mais la difficulté majeure réside dans le fait qu'il arrive que plusieurs mécanismes réactionnels différents conduisent à un même type de circuit électrique équivalent. Cette technique est donc à mettre en œuvre avec une certaine circonspection.

L'électrochimie, pour quoi faire

Puisque la formation scientifique doit avoir en perspective la finalité d'exploiter des connaissances, ce tour d'horizon de l'électrochimie doit être complété par un aperçu de ses domaines d'application. Il convient naturellement de placer en tête les applications de ce que l'on appelle l'électrolyse préparative, c'est-à-dire l'élaboration de produits et de matériaux au moyen de courant électrique (celui-ci se substituant, comme déjà dit, à l'utilisation de réactifs chimiques). Citons à titre d'exemples, à l'échelle industrielle : la soude, le chlore, les hypochlorites et chlorates, le permanganate, divers produits organiques, des métaux mais aussi d'autres matériaux comme des semiconducteurs (voir encadré 1). La préparation électrolytique de l'aluminium, selon le procédé Hall-Héroult, reste l'application industrielle la plus représentative de l'électrolyse préparative depuis plus d'un siècle. L'intérêt de se passer de réactifs chimiques, qu'il faut eux-mêmes préalablement fabriquer, transporter et stocker dans l'attente de leur consommation, et d'utiliser du courant électrique, de transport commode et de mise en œuvre propre et aisée, est un facteur favorable à l'électrochimie. De toute façon, la formation électrochimique est la seule manière d'obtention des oxydants les plus forts (le fluor) comme des

réducteurs les plus puissants (les métaux alcalins et alcalino-terreux). A l'électrolyse préparative, on peut associer les séparations et purifications par électrolyse, dont le raffinage électrolytique industriel des métaux constitue l'illustration la plus caractéristique.

L'autre grand secteur d'application tout à fait spécifique de l'électrochimie repose sur l'existence, grâce au choix approprié des deux systèmes électrochimiques introduits dans une cellule, de l'électrolyse spontanée lorsque les deux électrodes de cette cellule sont mises en court-circuit. Dans ce cas, à l'inverse de l'électrolyse forcée (par imposition d'une tension d'électrolyse) qui réalise les transformations électrochimiques en consommant de l'énergie électrique, il devient possible de produire du courant électrique à partir de transformations électrochimiques s'effectuant spontanément dans la cellule, donc de fournir de l'énergie électrique à d'autres systèmes connectés électriquement à la cellule. Nous sommes ainsi en présence de générateurs de courant, que l'usage est de dénommer « batteries électrochimiques ». On sait qu'il en existe de deux sortes : les batteries primaires, plus couramment appelées piles, dont l'exemple le plus répandu est la pile Leclanché (aujourd'hui avec un électrolyte alcalin), et les batteries secondaires, plus communément appelées accumulateurs et dont l'exemple le plus courant est l'accumulateur Planté

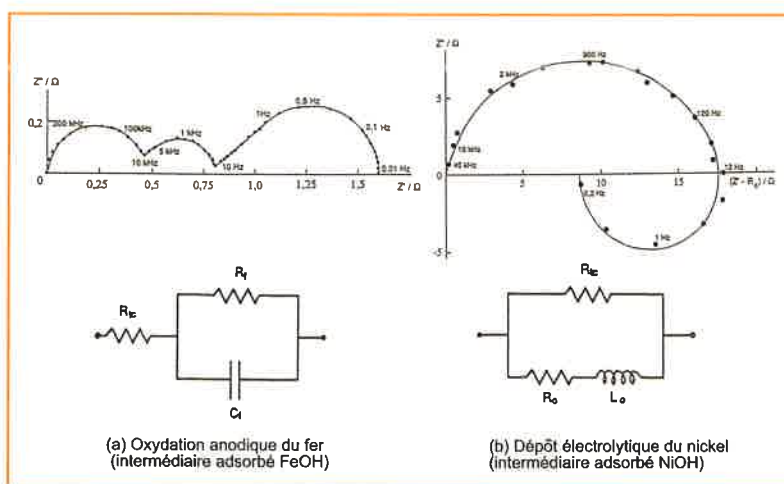


Figure 6' - Deux exemples de diagrammes d'impédance complexe faisant apparaître une boucle intermédiaire supplémentaire (à moyenne fréquence), attribuée au passage par la formation d'un intermédiaire réactionnel transitoire adsorbé sur l'électrode. Les dipôles électriques équivalents sont placés en correspondance (d'après des résultats expérimentaux de Epelboin *et al.*, 1975).

Encadré 1

Principales électrolyses préparatives industrielles

1 - Préparation du chlore par oxydation des ions chlorure (« saumures » de NaCl à 35 %) à une anode désignée sous le sigle DSA (« dimensionally stable anode ») et constituée de titane revêtu de dioxyde de ruthénium RuO_2 contenant d'autres oxydes de métaux de transition tels que Co_3O_4 . Pour obtenir du chlore, une cathode de mercure permet seule d'opérer avec une cellule sans séparateur, grâce à la formation d'amalgame de sodium au lieu de celle d'ions OH^- (tension d'électrolyse de 4,5 V, dont ~ 1,2 V de chute ohmique, pour une ddc de ~ 1 A/cm^2). L'amalgame de sodium formé est ensuite décomposé catalytiquement pour obtenir de la soude (à 50 %) et H_2 . Pour éviter le mercure (pollution de l'environnement), en le remplaçant par de l'acier, il est nécessaire d'opérer dans une cellule comportant un séparateur (membrane) (tension d'électrolyse de 3,5 V, dont ~ 1,3 V de chute ohmique, pour une ddc optimale de 0,5 A/cm^2).

En l'absence de séparateur et avec une cathode d'acier, de l'hypochlorite ClO^- est obtenu par dismutation du chlore anodique sous l'action des ions hydroxyde cathodiques. En maintenant le pH à 6 et sous une ddc de 0,2 à 0,3 A/cm^2 (tension ~ 3-4 V), ClO^- se dismute également en formant du chlorate ClO_3^- .

2 - Préparation électrolytique de métaux (électrometallurgie) par réduction cathodique : dépôt soit à partir de solutions aqueuses [Cu, Zn, principalement], soit à partir de sels fondus (électrolyse « ignée ») [aluminium, à partir d'alumine dissoute dans la cryolithe Na_3AlF_6 , à 970 °C (avec anode de carbone $\rightarrow \text{CO}_2$, tension d'électrolyse de 4,3 V, dont environ 2,6 V de chute ohmique (moitié dans l'électrolyte, moitié dans les électrodes), pour une ddc de 1 A/cm^2 ; également Na, Mg, Li, à partir de leurs chlorures fondus].

La formation électrolytique de revêtements métalliques de faible épaisseur sur d'autres métaux (plaquage électrolytique) est une activité industrielle importante également : dépôts de Sn, Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Ag, Au, et d'alliages Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Ni-Co, Ni-Cr, principalement (ddc de quelques dizaines de mA/cm^2).

3 - Préparation anodique du fluor par électrolyse d'un électrolyte fondu constitué du mélange KF - 2 HF (anode de carbone, température de 90 à 110 °C, tension d'électrolyse d'environ 10 à 14 V, dont plus des trois quarts pour la chute ohmique, pour une ddc de 0,1 - 0,2 A/cm^2).

4 - Préparation cathodique de l'hydrogène par électrolyse de l'eau (électrolyte : solution concentrée de KOH ou de NaOH à 80 °C, cathode en alliage de nickel divisé, anode d'acier revêtu de nickel contenant des métaux précieux catalyseurs de la formation de O_2 ; tension d'électrolyse de 1,8 V, dont 0,3 V de chute ohmique, pour une ddc de 1 A/cm^2).

5 - Diverses préparations d'autres substances inorganiques : dichromate et chromate (par oxydation de Cr^{3+} à une anode de PbO_2 , en milieu H_2SO_4 3 M, ddc de 0,1 - 0,2 A/cm^2), dioxyde de manganèse pour batteries (par oxydation de Mn^{2+} en milieu H_2SO_4 1 M à 90-100 °C, tension d'électrolyse de 2,2 à 3 V, pour une ddc de ~ 10 mA/cm^2), etc.

6 - Électrosynthèses organiques : hydrodimérisation cathodique de l'acrylonitrile en adiponitrile, utilisé pour la synthèse du nylon 6.6 (par réduction d'une émulsion aqueuse d'acrylonitrile à 7 % + Na_2HPO_4 15 % + divers additifs, à une cathode en acier recouvert de cadmium, anode en acier, tension d'électrolyse de 3,8 V, dont 0,5 V de chute ohmique, pour une ddc de 0,2 A/cm^2) ; préparation de plomb-tétraéthyle par oxydation de EtMgCl à une anode de plomb (électrolyte non-aqueux) ; préparation de produits perfluorés par oxydation à une anode de nickel en milieu HF ; diverses préparations par oxydation indirecte : anthraquinone à partir d'anthracène via l'oxydation anodique de Cr(III) en Cr(VI), acide gluconique à partir de glucose via l'oxydation anodique de Br^- en BrO_2^- , etc.

Quelques autres électrosynthèses organiques ont atteint un stade de développement à l'échelle pilote, telles que la réduction du nitrobenzène en phénylhydroxylamine (cathode de cuivre), l'oxydation du benzène en benzoquinone en milieu sulfurique (anode de plomb), etc.

ou accumulateur au plomb ; mais il en existe bien d'autres exemples, produits aussi commercialement (voir encadré 2). Les batteries secondaires sont rechargeables, c'est-à-dire qu'une fois déchargées, par épuisement de la majeure partie de la matière électroactive qu'elles contiennent, elles

peuvent être régénérées par reconstitution de celle-ci par électrolyse des produits de la décharge. Le dispositif fonctionne donc par succession de cycles charge-décharge, un très grand nombre de fois jusqu'à ce que son usure devienne rédhibitoire. Au contraire, les batteries primaires,

Encadré 2

Quelques batteries commercialisées

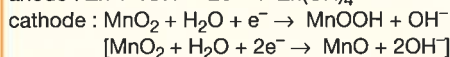
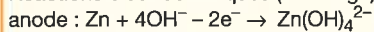
• Batteries primaires

- **Pile alcaline au dioxyde de manganèse (pile Leclanché alcaline)**

Matières électroactives : anode (-) : Zn
cathode (+) : MnO₂

Électrolyte : KOH (30 %) (+ ZnO)

Réactions électrochimiques (décharge) :



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,55 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 225

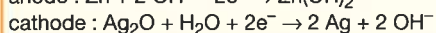
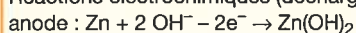
Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 100

- **Pile « bouton » à l'argent**

Matières électroactives : anode (-) : Zn
cathode (+) : Ag₂O

Électrolyte : KOH ou NaOH

Réactions électrochimiques (décharge) :



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,6 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 180

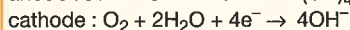
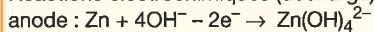
Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 80

- **Pile zinc-air**

Matières électroactives : anode (-) : Zn
cathode (+) : O₂ (air)

Électrolyte : NaOH

Réactions électrochimiques (décharge) :



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,4 V

Capacité massique : théorique : 800 Ah/kg de matières électroactives

Pratique : ~ 200 Ah/kg de batt.

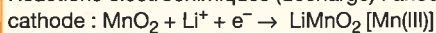
Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 340

- **Piles au lithium**

1) Matière électroactives : anode (-) : Li
cathode (+) : MnO₂

Électrolyte : solvant organique (CP + DME) + LiClO₄

Réactions électrochimiques (décharge) : anode : Li - e⁻ → Li⁺



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 3,0 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 280

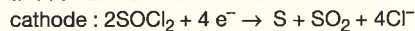
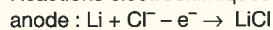
Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 290

2) Matière électroactives : anode (-) : Li

cathode (+) : SOCl₂ (chlorure de thionyle)

Électrolyte : LiAlCl₄ dissous dans SOCl₂

Réactions électrochimiques (décharge) :



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 3,6 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 400

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 300 à 480 (~ 800 Wh/dm³)

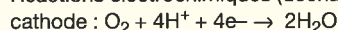
- **Pile à combustible (à électrolyte acide)**

Matières électroactives : anode (-) : H₂

cathode (+) : O₂ (air)

Électrolyte : H₃PO₄ concentré, à 200 °C

Réactions électrochimiques (décharge) : anode : H₂ - 2e⁻ → 2H⁺



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,16 V

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 2 975

• Batteries secondaires

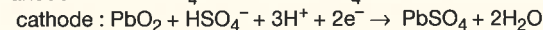
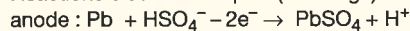
- **Accumulateur au plomb (Planté, 1859)**

Matières électroactives : anode (-) : Pb

cathode (+) : PbO₂

Électrolyte : H₂SO₄ 40 % (16 % en fin de décharge)

Réactions électrochimiques (décharge) :



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 2,15 V (2,0 en fin de décharge)

Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 120

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 30 (60 Wh/dm³)

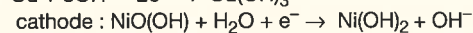
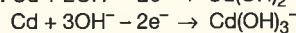
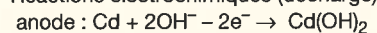
- **Accumulateur nickel-cadmium (1899)**

Matières électroactives : anode (-) : Cd

cathode (+) : NiO(OH)

Électrolyte : KOH 20 - 28 %

Réactions électrochimiques (décharge) :



F.e.m. (tension en circuit ouvert) : 1,3 V

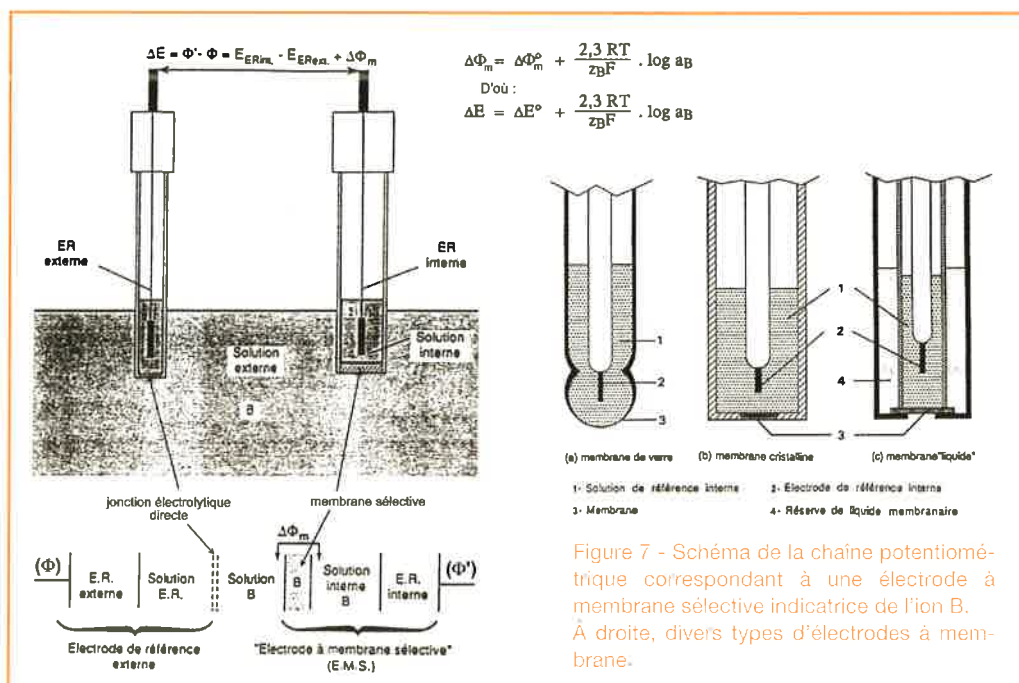
Capacité massique théorique (Ah/kg de matières électroactives) : 180

Énergie massique (« densité d'énergie ») (Wh/kg) : 35

les piles, ne sont pas rechargeables (pour cause d'irréversibilité des systèmes électrochimiques mis en jeu) et deviennent donc inutilisables dès la fin de leur décharge unique ; d'où l'importance, sur le plan économique, de ne faire appel qu'à des dispositifs bon marché. Durant ces dernières décennies, les batteries électrochimiques ont fait l'objet de recherches très intenses en vue d'en développer de nouvelles de plus en plus performantes ou d'améliorer les performances de celles existant, car il s'agit dans la pratique de la source de courant électrique mobile la plus simple d'emploi et la plus aisée à miniaturiser, pour les nombreux appareils d'usage courant de la vie moderne qui requièrent une telle source d'énergie électrique. On peut voir aussi dans les batteries secondaires le dispositif le plus « versatile », au sens anglais du terme, pour stocker transitoirement de l'énergie électrique, prélevée à une source fixe pour être

restituée en temps différé à un système consommateur mobile ou trop éloigné d'une source fixe.

A côté de ces deux domaines d'application typiques, les processus électrochimiques sont exploités dans un certain nombre d'autres domaines de la science appliquée et de la technique : traitements de surface, usinage, affichage, récupération et recyclage, dépollution, etc. Le plus notable de ces domaines est celui de la corrosion des métaux et de la lutte contre celle-ci. La corrosion des métaux relève de la métallurgie appliquée, mais le processus de base qui conduit à cet effet étant une réaction d'oxydoréduction entre le métal réducteur et un oxydant, principalement l'oxygène ou l'ion H⁺ (réaction qui se produit à l'interface entre le métal et un liquide ou un film liquide à sa surface), on peut considérer ce processus comme la résultante de deux processus électrochimiques simultanés de sens de transfert de charge



opposés et dont les effets en valeur de courant se compensent exactement (le courant vers l'extérieur étant nul). Dès lors, les connaissances et les moyens de l'électrochimie (associés à ceux de la métallurgie) permettent l'analyse du phénomène et de définir des moyens d'action en vue d'annihiler ou tout au moins de restreindre les effets de corrosion. Il faut souligner ici le rôle essentiel de la présence dans le liquide jouant le rôle d'électrolyte de diverses substances non oxydantes mais pouvant intervenir comme réactifs des ions résultant primitivement de l'oxydation du métal (un réactif à action complexante étant un facteur de corrosion, un réactif susceptible de former un composé insoluble pouvant avoir à l'inverse un effet passivant). Un autre point à souligner est que l'utilisation des méthodes d'étude électrochimiques pour la prévision de la corrosion ou de l'anti-corrosion a ses limites du fait que des courants d'échange quasi indécelables par ces méthodes peuvent tout de même se traduire, à l'échelle de temps qui est celle de la corrosion, c'est-à-dire après des délais de plusieurs années voire de siècles, par des effets de corrosion non négligeables. Aussi, l'étude de la corrosion et la lutte contre celle-ci restent-elles forcément notablement soumises à des procédures empiriques. Mais l'électrochimie permet néanmoins une approche méthodologique rationnelle indispensable.

Dans les diverses applications de l'électrochimie, il convient de faire une place spéciale à son exploitation dans le domaine de la chimie analytique, l'analyse chimique étant, depuis les origines de la chimie, un problème crucial sur le plan de l'aide à la connaissance aussi bien fondamentale que relative à des problèmes liés aux activités pratiques. Au début du XX^e siècle, l'électrochimie a fourni à la chimie analytique les moyens de commencer sa modernisation avec l'introduction, après la potentiométrie simple, de la polarographie inventée par le pragois Jaroslav Heyrovsky (invention qui lui valut l'attribution du prix Nobel de chimie en 1958). Juste retour des choses, la polarographie, dont l'utilisation première a été son application à l'analyse, a constitué le point de départ de l'électrochimie moderne en permettant, à l'aide des multiples techniques expérimentales qui en dérivèrent par la suite, l'approfondissement de la

connaissance des processus électrochimiques et des réactions chimiques qui peuvent leur être associés.

Sur le plan de l'analyse chimique, les méthodes électrochimiques ont atteint un haut degré de performance mais, faute de rapidité d'exécution et difficilement adaptables à un appareillage presse-bouton comme on l'exige aujourd'hui dans les laboratoires d'analyse, elles ont été supplantées par d'autres techniques et n'ont plus la même universalité d'emploi qu'il y a une trentaine d'années. Un secteur est resté cependant très vivant, sans doute parce qu'il échappe aux défauts qui viennent d'être indiqués et qu'il correspond le mieux au rêve de tout analyste de disposer d'un instrument simple et bon marché qu'il suffit de plonger dans le liquide à analyser pour mesurer instantanément la teneur précise en présence : c'est celui des « capteurs » potentiométriques basés sur l'existence des différences de potentiel de membranes ioniques à perméabilité sélective, différences de potentiel qui permettent d'envisager la constitution d'électrodes indicatrices sélectivement, sinon spécifiquement, de certaines espèces ioniques (dites « électrodes à membrane sélective », ou même, abusivement, « électrodes spécifiques ») (figure 7).

Une formation efficace en électrochimie

Après ce tour d'horizon des caractéristiques générales et principales de l'électrochimie, venons-en maintenant à la stratégie de formation que j'ai annoncée en introduction sous la forme des questions : comment donner à l'étudiant la capacité de résoudre les problèmes concrets en exploitant ses connaissances, quelles connaissances lui fournir et de quelle façon les enseigner pour arriver à cet objectif le plus efficacement possible ?

C'est, je crois, une évidence que l'important pour bien apprendre est d'abord la motivation et que celle-ci naît de la conviction tirée très rapidement de l'enseignement que ce que l'on apprend va permettre réellement d'agir, c'est-à-dire

Conclusion : intérêts de l'électrochimie dans une formation scientifique

Je vais conclure cet exposé en essayant de répondre à cette dernière question annoncée par le titre, à savoir : quel intérêt cette formation en électrochimie peut-elle présenter dans le cadre d'une formation scientifique plus générale ?

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour ne pas considérer l'électrochimie comme une sous-discipline secondaire ou marginale de la chimie. En premier lieu, je placerai l'ampleur et la diversité des applications qui en découlent, jusqu'à l'échelle industrielle, ou qui font intervenir ses processus. En dehors du secteur industriel spécifique que constitue l'industrie des générateurs électrochimiques, en continuelle évolution, l'électrochimie joue un rôle majeur sur le plan des procédés industriels d'élaboration et de purification de nombreux produits et matériaux (métaux non ferreux surtout). La corrosion des matériaux et notamment celle des métaux est aussi l'un des problèmes capitaux qui se posent dans l'ensemble des domaines techniques et l'électrochimie tient une place essentielle dans la lutte contre cette action extrêmement dommageable notamment sur le plan économique. Cela peut même toucher au domaine artistique, avec la restauration de pièces endommagées par la corrosion, comme dans ce cas abondamment médiatisé il y a quelques années d'une restauration partielle d'objets métalliques ferreux (des canons anciens par exemple) largement oxydés par une longue immersion marine, au moyen d'un procédé d'électrolyse mis au point dans les laboratoires de recherche d'EDF.

En deuxième lieu, le caractère interdisciplinaire du contenu théorique de l'électrochimie, ainsi que je l'ai décrit précédemment, en faisant appel à des concepts et des lois

de la thermodynamique, de la cinétique chimique, de l'électricité et de l'électronique, de l'hydrodynamique, et même, à un niveau plus approfondi, de la mécanique quantique et de la physique du solide, apparaît comme un facteur de décloisonnement des disciplines que l'étudiant a généralement de la difficulté à réaliser dans son esprit.

Mais, en fin de compte, l'aspect formatif qui me paraît le plus important à souligner dans l'enseignement de l'électrochimie tel que j'ai tenté de vous le présenter est que l'on peut en faire avant tout une formation d'esprit irremplaçable, consistant en une aptitude à aborder les problèmes pratiques et à les résoudre méthodiquement à l'aide du raisonnement analytique basé sur des données mises sous une forme adaptée à son application.

Cet article correspond à la conférence d'introduction des 19^e JIREC (La Baume les Aix, 14-17 mai 2002)



Bernard Trémillon

est professeur honoraire et ancien directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Adresse personnelle : 44 rue de Gometz,
91440 Bures-sur-Yvette.

Tél. : 01 69 07 12 43.

E-mail : bernard.tremillon@wanadoo.fr

La conférence économique du CEFIC et les perspectives de croissance de l'industrie chimique européenne pour 2002 et 2003

Le CEFIC (Conseil européen des industries chimiques) a tenu sa conférence économique le 28 novembre dernier, à Bruxelles, autour du thème « *L'avenir de l'investissement de l'industrie chimique européenne* ».

Cette manifestation annuelle a rassemblé 120 personnes issues de grands groupes chimiques et de la presse économique européenne.

François Cornélis, président directeur général d'Atofina et président du Program council « International Trade and Competitiveness » du CEFIC, a rappelé la contribution majeure de l'industrie chimique à l'économie européenne, notamment en termes de chiffre d'affaires et d'emploi. Mais il a néanmoins insisté sur les facteurs critiques dont dépendent la croissance et la compétitivité du secteur, tels que les gains de productivité, la libéralisation des marchés du gaz et de l'électricité et l'harmonisation au niveau européen des réglementations et de la fiscalité environnementale. Par ailleurs, il a souligné les nouvelles opportunités offertes par l'ouverture des marchés asiatiques et de la Chine en particulier, ainsi que le rôle clé de l'innovation dans le développement de l'industrie chimique.

Le CEFIC a présenté ses nouvelles prévisions de croissance de l'industrie chimique européenne pour 2002 et 2003.

Selon les estimations du groupe de travail « Economic Outlook » du CEFIC, l'industrie chimique européenne connaîtrait une croissance de 3 % en 2002 par rapport à 2001, correspondant à une progression de la chimie hors pharmacie de 2,1 % et à un fort développement de la pharmacie, en hausse de 8,6 %.

En dépit du processus de restockage chez les principaux secteurs clients de la chimie dès le début 2002, le redres-

sement de l'industrie chimique s'est essouffé en cours d'année, pénalisé par la faiblesse de la demande finale. En 2003, les perspectives de croissance de l'industrie chimique s'inscrivent dans un scénario global plus favorable, avec une amélioration de l'économie des différentes régions du monde, le retour des échanges extérieurs sur un rythme plus soutenu, et un rebond de l'activité industrielle européenne (+ 2 % par rapport à 2002).

La croissance de l'industrie chimique européenne serait néanmoins encore modérée sur l'ensemble de l'année 2003 (+ 3 % en 2003 et + 2,4 % hors pharmacie), avec une reprise progressive en 2^e partie de l'année où le climat de confiance pourrait se rétablir.

La pharmacie poursuivrait un développement soutenu, bien qu'à un rythme moins élevé qu'en 2002 (+ 6 % en 2003 par rapport à 2002).

Les différentes interventions de la conférence sont disponibles sur le site du CEFIC : <http://www.cefic.be>.

Conférence ECEG-EMCEF du 4 décembre 2002 à Paris

L'ECEG (Groupe européen des employeurs de la chimie) et l'EMCEF (Fédération des syndicats des mines, de la chimie et de l'énergie) ont organisé en commun à Paris une conférence qui marquera le début d'une nouvelle étape de dialogue et de coopération à l'échelon européen. Quelque 120 délégués de presque tous les pays de l'Union européenne, de Norvège et de Suisse, représentant toutes les organisations syndicales de la chimie dans ces pays, ainsi que les fédérations patronales et les associations de l'industrie chimique ont participé à cette conférence. Des responsables importants des deux organisations étaient présents à cette conférence et leurs présidents respectifs, MM. Biot (ECEG) et Schmoltdt (EMCEF) en ont présidé les travaux. Les interventions des deux présidents ont été suivies d'une introduction de M. Hennessy, directeur à la DG

Entreprise de la Commission européenne. Dans l'après-midi, Jean-Pierre Falque, directeur général adjoint de l'industrie au ministère de l'Économie, a présenté la position française sur l'intégration européenne.

Cette conférence a porté pour l'essentiel sur l'examen de thèmes liés au développement européen et d'un intérêt commun pour les deux organisations. Cette rencontre a donc été consacrée au rôle de l'industrie chimique dans le développement européen, aux thèmes de la santé, la sécurité et l'environnement, ainsi qu'au dialogue entre les partenaires sociaux dans ce secteur d'activités.

Dans la première partie de la conférence, le rôle de l'industrie chimique pour l'économie et la société européenne a été présenté et expliqué. Cette présentation a été suivie par des déclarations des représentants patronaux et syndicaux. L'objectif consistait à examiner les défis et les options d'avenir pour ce secteur en les éclairant sous différents angles.

La seconde partie de la conférence a été consacrée à la santé, la sécurité et l'environnement. L'ECEG et l'EMCEF sont parties prenantes au débat sur les projets de législation européenne pour l'industrie chimique, par exemple le *Livre blanc* sur les substances chimiques, Seveso II, etc. Les deux organisations plaident en faveur de la modernisation de l'industrie chimique et estiment qu'une approche « sûre qui respecte l'environnement » est une des conditions les plus importantes permettant au secteur de prospérer. En outre, elles sont aussi convaincues de la nécessité d'une législation adéquate et équilibrée, assurant l'essor des activités et le développement de l'emploi dans ce secteur.

La troisième partie de la conférence a porté sur le dialogue entre les partenaires sociaux. Au cours des dernières années, plusieurs initiatives nationales, bilatérales ou multilatérales ont été lancées pour appuyer le dialogue entre les partenaires sociaux. Ainsi, des conférences sur ces thèmes avaient déjà été organisées en 2000 et 2001, à l'initiative des partenaires sociaux italiens et allemands. Cette année, la conférence est pour la première fois organisée à l'échelon européen et ce sont deux organisations européennes qui en sont les instigatrices. Il ne s'agit pas uniquement d'une différence à caractère formel, car cette conférence marque aussi le début d'un dialogue à l'échelon européen sur des thèmes européens.

Croissance de l'industrie chimique européenne.

En volume, en %	2002/2001		2003/2002	
	UE	États-Unis	UE	États-Unis
Ensemble de l'industrie chimique	+ 3,0	+ 1,5	+ 3,0	+ 4,0
Chimie hors pharmacie	+ 2,1	+ 1,8	+ 2,4	+ 3,5
Pharmacie	+ 8,6	- 0,3	+ 6,0	+ 4,5

Source : CEFIC.

Livre blanc : révision de la politique européenne des substances chimiques

Les futures propositions de la Commission

Près de 5 ans se sont écoulés depuis le Conseil Environnement informel de Chester, en avril 1998, et les rumeurs concernant les propositions « réglementaires » de la Commission, faisant suite au *Livre blanc* (février 2001), s'amplifient. Alors que l'on parle du 1^{er} ou même du 2^e trimestre 2003 pour la publication de ces propositions, les « fuites » portant sur des éléments constitutifs (les « building blocks ») se poursuivent. Alors qu'une dizaine de ces « building blocks », dont l'authenticité ne semble pas pouvoir être mise en doute, sont maintenant en circulation, les futures propositions de la Commission pourraient comporter une vingtaine de « building blocks » et représenter 700 à 1 000 pages. Quelle que soit la forme définitive de ces propositions, l'esprit de leur contenu correspond, à ce jour, à celui du *Livre blanc*.

La future politique européenne des substances chimiques consisterait donc à appliquer, en dix ans, à toutes les substances existantes produites en quantités supérieures à 1 tonne, le régime actuel auquel sont soumises les substances nouvelles. Alors que ce régime, unique au monde, a entravé l'innovation (2 700 substances nouvelles ont été mises sur le marché de l'Union européenne depuis 1981, alors que 2 000 apparaissent chaque année aux États-Unis), il devrait donc s'appliquer, en fonction de la seule quantité produite, à toutes les substances, même celles qui ne sont pas mises sur le marché (cas, par exemple, de très nombreux intermédiaires) ou qui sont des polymères.

Si tel était le cas, cela entraînerait des conséquences très graves, non seulement pour l'industrie chimique, mais pour l'ensemble de l'économie européenne.

L'impact économique

Après avoir été moteur dans l'élaboration du « Thought Starter », l'UIC et les autres composantes de l'organisation professionnelle ont essayé d'évaluer l'impact économique du *Livre blanc* sur leurs secteurs respectifs. Dès le 20 juin 2002, plusieurs « business cases » ont ainsi été présentés par des adhérents de l'UIC, lors d'une demi-journée interne (Conseil d'administration, UIC

régionales, Syndicats sectoriels, Commission technique de l'UIC) consacrée au *Livre blanc*.

Pour sa part, le CEFIC termine la consolidation, au niveau européen, de tous ces « cas ». Il apparaît dès à présent que 20 à 40 % des substances actuellement vendues au niveau de 100 t/an ou moins, seraient retirées du marché si les propositions du *Livre blanc* devaient voir le jour.

Au niveau des autres fédérations européennes :

- de manière à évaluer l'impact potentiel du *Livre blanc* sur les clients de l'industrie chimique et, de manière plus générale, sur l'ensemble de l'économie allemande, le BDI (équivalent allemand du MEDEF), en collaboration avec le VCI, a confié une étude au Cabinet Arthur D. Little. Les résultats de cette étude, qui viennent d'être présentés, montrent que les conséquences pourraient être une perte de plusieurs points de Produit intérieur brut (PIB) et la disparition de plusieurs centaines de milliers d'emplois ;

- en Grande-Bretagne, la CIA a obtenu du gouvernement britannique qu'il entreprenne une étude comparable à celle du BDI.

L'UIC a décidé de lancer une étude destinée à évaluer, d'ici au 15 mars 2003, l'impact sur l'économie française du *Livre blanc*. Cette étude sera réalisée avec le concours du ministère de l'Écologie et du Développement durable et du ministère de l'Industrie, et éventuellement avec le concours d'autres organisations professionnelles.

Brevet communautaire et juridiction compétence : échec des discussions au Conseil des 14 et 26 novembre 2002 pour la détermination de lignes directrices

Un an après le Sommet de Lisbonne, aucun accord n'a encore été trouvé sur la question de la juridiction compétente pour traiter des litiges liés au futur brevet communautaire.

Toutefois, une majorité d'États est favorable à la création de chambres régionales à côté d'une juridiction centrale communautaire. Les critères de la localisation de ces chambres n'ont pu être déterminés.

Si l'Allemagne, la France, l'Autriche et l'Italie souhaitent une immédiate mise en place des chambres, afin que les tribunaux actuellement compétents pour les affaires de brevet ne perdent

pas leur expertise, en revanche, le Royaume-Uni et les pays scandinaves estiment opportun qu'elles ne soient créées que lorsque la Cour de justice des Communautés européennes (CJCE) aura développé une jurisprudence cohérente.

Quant à la Commission européenne, elle accepte le principe d'une décentralisation dès lors que les chambres régionales sont considérées comme des antennes de la juridiction centrale et non comme des tribunaux nationaux. En ce qui concerne le nombre des chambres à constituer, là encore aucun consensus n'apparaît. L'Allemagne et la France désirent la fixation de critères très sélectifs tandis que l'Italie, la Grèce et le Portugal plaident pour des critères souples autorisant chaque État membre à avoir une chambre régionale s'il en fait la demande.

Extrêmement déçu par le résultat des discussions du 14 novembre 2002, Frits Bolkestein, commissaire européen, a menacé de retirer la proposition de la Commission si aucun accord n'est trouvé avant le Conseil européen du printemps 2003. La présidence danoise a donc adopté un texte précisant que le Conseil s'engageait à concentrer ses efforts en vue de parvenir à un tel accord.

Maîtrise des risques industriels : journée technique organisée par l'UIC

Dans le cadre de l'Engagement de progrès, l'UIC organise une journée technique consacrée à la maîtrise des risques industriels : *Quelles sont les évolutions réglementaires, contractuelles et méthodologiques récemment apparues dans le domaine de la maîtrise des risques industriels ?*

- Méthodologies des analyses de risques ;
- Aspects sociaux – accord du 4 juillet 2002 – Loi « Risques » ;
- Maîtrise de l'urbanisation et communication.

Cette journée se tiendra le **jeudi 2 avril 2003** à la Maison de la Chimie (28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris).

Le programme détaillé et le bulletin d'inscription peuvent être obtenus auprès du Département technique de l'UIC.

- www.uic.fr



Recherche et développement

Allocations de thèse Andra : appel à candidatures 2003

En association avec son Conseil scientifique, l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) propose des recrutements pour la préparation de thèses de doctorat.

L'allocation sera accordée pour 3 ans à compter du 1^{er} octobre 2003.

Un cofinancement par un partenaire, entreprise ou collectivité locale pourra être mis en place. Les doctorants devront, à cette date, être titulaires d'un DEA.

Les principales thématiques scientifiques intéressant l'Andra sont les suivantes :

- Analyses numériques : méthodes (méthode de traitement des changements d'échelles, calculs d'erreurs et traitement des incertitudes) ;
- Propriétés et comportement des argilites (processus d'altération, perturbations chimiques, désaturation et micro-fracturation, extrapolation sur le long terme) ;
- Comportement des matériaux (altération chimique des bétons, bitumes et argiles ; couplages entre phénomènes thermiques, hydrauliques et mécaniques).
- Transferts en milieu géologique et dans la biosphère (transferts de gaz ; modélisation inverse des transports réactifs ; développement de méthodes de datation des eaux ; comportement des radionucléides).

Les sujets de thèse ouverts cette année figurent sur une liste qui est jointe au dossier de candidature.

Clôture au 15 avril 2003.

- Information ou dossier de candidature :
Martine Klajman, Andra, Direction scientifique,
Bureau des thèses, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue
Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex.
Tél. : 01 46 11 84 80. Fax : 01 46 11 84 10.
Martine.Klajman@andra.fr

A propos du suivi des OGM dans l'alimentation

Les nouvelles techniques génétiques de transformation des cellules vivantes (micro-organismes, végétaux, animaux, humains) ont été développées durant les années 80. Les toutes premières cultures alimentaires autorisées et introduites (1996-1997) étaient : un soja résistant aux herbicides, un maïs résistant aux insectes et une tomate mûrissant plus tardivement. Depuis lors, la

Commission européenne et les États membres se sont entendus sur un nouveau cadre d'autorisation des OGM (règlement sur les nouveaux aliments, 1997) et sont actuellement en pourparler pour fixer les règles en matière d'étiquetage et de traçabilité des OGM (texte qui devrait voir le jour et être approuvé en 2003). Depuis la parution du règlement sur les nouveaux aliments, aucun aliment génétiquement modifié n'a été autorisé pour des essais au champ ou pour une commercialisation en Europe.

L'introduction des OGM dans l'alimentation soulève la question de l'innocuité de ces aliments pour les hommes, les animaux et l'environnement. Il apparaît donc nécessaire de mettre en place des procédures d'évaluation, ce qui implique de disposer des méthodes adéquates. Pour répondre à ce besoin, de nombreuses recherches ont été initiées dans le domaine méthodologique, comme les quatre gros projets « Quality of life » suivants :

- Safotest (QLK1-1999-00651) dont le but est de développer et de valider les méthodologies scientifiques nécessaires pour l'évaluation de l'innocuité des aliments génétiquement modifiés en accord avec les normes européennes ;
- Gmocaré (QLK1-1999-00765) dont l'objectif est de développer de nouvelles méthodologies suffisamment sensibles et spécifiques pour évaluer les risques de troubles métaboliques ;
- Gmobility (QLK1-1999-00527) dont le but est de développer une méthode d'évaluation des risques de transfert horizontal de gènes marqueurs (le plus souvent de résistance aux antibiotiques), aux bactéries présentes dans la chaîne alimentaire (levains) ou dans le tube digestif de l'homme ;
- QPCRGMOfFood (QLK1-1999-01301) dont le but est de développer des tests fiables pour une détection quantitative et qualitative des modifications génétiques dans les aliments.

Les quatre projets sont par ailleurs liés à Entransfood, qui est un réseau thématique « Quality of life » ayant pour objectif l'évaluation et la coordination des « aspects sécurité alimentaire » des aliments transgéniques et le développement d'une plate-forme de communication pour les producteurs d'OGM, les chercheurs, les détaillants, les autorités régulatrices et les groupes de consommateurs.

- Projet n° FAIR-CT95-0269.
Contact : Hans J.P. Marvin, Dissemination Officer of
Entransfood, Rikilt, PO Box 230, NL-6700 AE
Wageningen (Pays-Bas).
H.J.P.Marvin@RIKILT.DLO.NL
<http://www.entransfood.com>

Un « plan innovation » en cours

Une série de mesures ont été préparées par le ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, en concertation étroite avec de nombreux professionnels de la recherche et de l'innovation, pour accroître l'effort de R & D dans les entreprises. Pour finaliser la rédaction d'un projet de loi au début du printemps, une large consultation est lancée pour recueillir les observations des publics concernés.

- www.industrie.gouv.fr
www.recherche.gouv.fr

Industrie

« SOS eau purifiée »



La plupart des sites industriels, grands consommateurs d'eau, sont souvent confrontés durant leur exploitation à des impératifs de production et d'utilisation d'urgence en matière d'eau purifiée.

Pour couvrir la totalité des besoins de ses clients, Vivendi Water lance un service de dépannage d'urgence et de prêts d'unités mobiles.

Sur simple appel téléphonique, une équipe intervient en moins de 24 h pour mettre l'unité « SOS eau purifiée » à disposition de l'industriel. Elle procède alors à :

- l'évaluation rapide des besoins de l'industriel (qualité d'eau produite et débit nécessaire) et durée de dépannage d'urgence ;
- un choix des résines échangeuses d'ions en fonction des caractéristiques de l'eau à produire : plus de quinze qualités de résines sont disponibles en fonction du type d'eau nécessaire (pharma/cosmétique, etc.) ;
- la maintenance temporaire des unités de déminéralisation.

L'unité de production d'eau déminéralisée, embarquée sur un semi-remorque (voir photo), comprend notamment deux chaînes à lits séparés cation-anion de 3 700 L de résine chacune. Elle peut produire à la demande une eau déminéralisée dont

les débits varient entre 5 et 80 m³/h. L'unité se raccorde sur les réseaux habituels du site industriel en un temps record.

Atofina (chimie de spécialité), M. Real (usine de papeterie à Alizay), Saillat (1^{ère} unité européenne de fabrication de pâte du groupe IP) ont déjà fait appel à ce service.

Philippe Pichat

- « SOS eau purifiée », Tél. : 01 46 11 55 13.

Rhodia cède son activité enzymes

Rhodia a annoncé la cession de son activité commerciale dans les enzymes en Grande-Bretagne à la société américaine Genencor ainsi que le transfert de la licence de technologie et des droits d'exploitation d'un brevet associé à l'alimentation animale. La production d'enzymes ne constitue pas une technologie clé pour Rhodia Food qui concentre ses activités sur les additifs alimentaires répondant aux besoins de ses marchés stratégiques. Ce désinvestissement est en ligne avec la volonté de Rhodia de céder des actifs non stratégiques ne contribuant pas au modèle de développement du groupe.

Un nouveau directeur général chez Solvay

Depuis le 1^{er} janvier 2003, **Olivier Monfort** a succédé à Georges Theys à la direction générale du groupe Solvay en France, et créé parallèlement la fonction de « Director of Chemical Business Deployment » avec pour mission la recherche de nouvelle croissance pour l'ensemble du secteur chimique du groupe.

Olivier Monfort, de formation HEC, est de retour en France après 19 années passées au siège de Solvay à Bruxelles où il a fait toute sa carrière au sein du groupe.

- <http://www.solvay.com>

Enseignement, formation

Formation des techniciens à l'expertise

Dispensée par des spécialistes de haut niveau (ingénieurs, directeurs techniques, universitaires et magistrats), cette formation porte sur le droit, la procédure, la réglementation, la méthodologie et la déontologie, disci-

plines nécessaires à toute expertise judiciaire, et peut être complétée par des formations spécialisées.

- Institut de l'Expertise, 17 rue de la Baume, 75008 Paris. Tél. : 01 45 93 04 44. Fax : 01 45 93 26 11.

Formation continue à l'ENSCP

L'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris propose des stages de formation destinés aux ingénieurs, chercheurs et techniciens supérieurs des secteurs public et privé.

Méthodes analytiques

- Électrophorèse et chromatographie électrocinétique capillaires (24-28 mars et 13-17 octobre 2003).

- Initiation à la spectrométrie de masse (22-26 septembre 2003).

Semaine ATHENS-ParisTech

Stratégies de conception d'un médicament, dermatologie et cosmétologie, les techniques séparatives pour l'environnement (théorie, applications et perspectives), la chimie verte (17-21 novembre 2003).

Formations à la carte dans l'école ou sur site (RMN, MEB...)

La possibilité d'introduire des enseignements modularisés de 3^e année de l'école (hebdomadaires ou annuels) est ouverte : simulation et modélisation des procédés industriels, modélisation moléculaire, traitement des déchets nucléaires.

- Renseignements : Hélène Fischer, ENSCP-DRI-FC, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 27 67 53. Fax : 01 43 29 73 95. drienscp@ext.jussieu.fr <http://www.enscp.jussieu.fr>

Programme d'enseignement de l'EECA

L'École européenne de chimie analytique (EECA) propose **en mars, avril et mai 2003** des modules d'enseignement concernant tout particulièrement les ingénieurs, cadres et techniciens des industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires qui souhaitent approfondir leurs connaissances ou découvrir les acquis les plus récents des méthodes chimométriques et physico-chimiques d'analyse.

- Renseignements : EECA, BP 429, 75233 Paris Cedex 5. Tél. : 01 47 07 18 99. Fax : 01 47 07 33 17. EECA@Formation-Conseil.com www.Formation-Conseil.com

Réunions des clubs du Cercle des Sciences Analytiques

Les réunions du CSA concernent les ingénieurs, cadres et techniciens désireux de compléter leurs connaissances

et d'échanger leurs idées sur les problèmes rencontrés et les perspectives de développement des méthodes chimométriques et physico-chimiques d'analyse, ainsi que de l'analyse sensorielle.

- **7 mars 2003** à Paris : Les systèmes d'acquisition en analyse sensorielle.

- **3 avril 2003** à Paris : Les risques sanitaires : évaluation et prévention. Le principe de précaution.

- **9-11 avril 2003** à Paris : Produits pharmaceutiques et produits corporels dans l'environnement. Aspects analytiques et toxicologiques.

- **9-11 avril 2003** à Pau : Spectr'Atom 2003.

- **5 juin 2003** à Paris : Traçabilité, justesse et tests d'aptitude au laboratoire de chimie.

- **Juin 2003** à Paris : OGM : le pour et le contre.

- Renseignements : CSA, BP 429, 75233 Paris Cedex 5. Tél. : 01 47 07 18 99. Fax : 01 47 07 33 17. CSA@Formation-Conseil.com www.Formation-Conseil.com

Divers

Biotechs-net, une lettre électronique bimensuelle, dédiée aux biotechnologies

Diffusée gratuitement à plus de 5 000 abonnés concernés par les biotechnologies à travers le monde, la lettre Biotechs-net est associée à la plateforme www.biotechs-net.com, et propose informations, ressources documentaires et services de communication spécialisée.

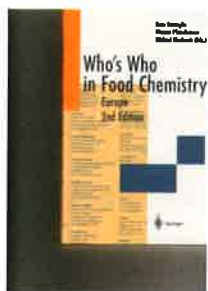
Espaces de communication dédiés, agenda, reportages, annuaires, actualités... viennent compléter un espace de veille Biotech internationale unique, récemment ouvert et mis à la disposition de tous.

Prochainement, la mise en ligne de la rubrique Emploi permettra de consulter librement une Cvthèque, des offres d'emploi et de stages.

Des prestations de communication proposent aux annonceurs de bénéficier du lectorat spécifique et du rayonnement des éditions Biotechs-net pour diffuser leurs communiqués. Des services associés (communication web et multimédia, études de veille sectorielle, consulting en microbiologie industrielle...) sont également présentés sur la plateforme. A découvrir pour s'informer ou informer...

- Inscription gratuite par mail : news@biotechs-net.com
Contact et renseignements : Marie Bounouh ou Frédérique Lentiez, Tél. : 05 61 80 85 54, info@biotechs-net.com www.biotechs-net.com

Livres



Who's who in food chemistry Europe (2nd ed.)

R. Battaglia, W. Pfannhauser et M. Murovic
173 pages, 122,87 €
Springer Verlag, 2001

Un coup d'œil rapide montre que ce livre n'est pas bon.

Grave critique qui mérite explication. D'un tel ouvrage, on attend qu'il donne la liste des meilleurs spécialistes européens de « food chemistry », mais on comprendrait, en le regrettant pour cause de titre trompeur, qu'il soit seulement un annuaire. Si la version « liste des meilleurs a été choisie », on comprend que 18 Français seulement y figurent (comme la Grèce)..., mais par quel miracle la République Tchèque ou la Finlande auraient-elles chacune trois fois plus de bons spécialistes que la France, la Grande-Bretagne plus de quatre fois plus, et l'Allemagne plus de six fois plus ? Je sais que la « food chemistry » est active dans ces pays, je connais la compétence des Français retenus dans le livre publié par les éditions Springer, mais je sais aussi que manquent de nombreux collègues de talents : où sont Michel Crouzet (les arômes), Jacques Defaye (le caramel), Patrick Etiévant (les arômes, à nouveau, et leur perception), Gilles Gandemer (lipides et réactions de Maillard), Jacques Gueguen (les liaisons dityrosine du gluten, les interactions moléculaires dans les pâtes à pain...), Jacques Nicolas (les polyphénoloxydases, les cyclodextrines, le gluten), Michel Ollivon (les lipides), Hubert Richard (les arômes), Augustin Scalbert (les polyphénols), Gaston Vernin (la réaction de Maillard), et tant d'autres chimistes dont j'admire régulièrement les résultats ? Sans me donner beaucoup de mal, je pourrais facilement décupler la liste française, en y adjoignant des mots clés qui décriraient leurs spécialités ; évidemment, si j'étais l'éditeur d'un tel livre, je cherche-

rais à faire mieux qu'un exercice de mémoire, et je me fonderais au moins sur les publications des auteurs pour établir des listes moins injustes (je n'ose même pas écrire « plus justes ») que celles qui sont données par ce *Who's who*.

La France, d'ailleurs, n'est pas le seul pays maltraité. Certes les spécialistes allemands sont mentionnés en plus grand nombre, mais je n'ai pas vu mention du dernier auteur vivant de ce remarquable Food chemistry (Belitz et Grosch), pourtant publié par la même maison d'édition que celle qui a donné ce *Who's who*. Pour l'Espagne, ne sont pas mentionnés mes amis Jesus Ventanas Barroso (les lipides) ou Jorge Ruiz Carrascal (oxydation et réactions de Maillard), par exemple..., mais c'est « juste », car aucun Espagnol n'est cité.

Ne nous appesantissons pas sur les défauts de l'ouvrage – il n'en vaut pas la chandelle – et demandons-nous pourquoi la liste française, en particulier, est réduite à la portion congrue (pour les autres pays, je ne suis pas en mesure de proposer des explications). Je vois deux raisons essentielles, dont une a été esquissée il y a quelques mois dans *L'Actualité Chimique* : les forces françaises en « food chemistry » sont dispersées, parce que notre Société Française de Chimie n'a pas de division spéciale de chimie des aliments. Pendant longtemps, l'animation a été faite par des collègues (cités dans l'ouvrage) de chimie analytique, mais les organiciens qui s'intéressent aux arômes, les physico-chimistes, qui se préoccupent de constitution des aliments, les biochimistes etc. n'avaient aucune raison de s'affilier, dans les annuaires de la Société Française de Chimie, sous la rubrique « chimie analytique », même par amitié pour ceux qui se sont dévoués pour la bonne cause au sein de cette division. Si les éditeurs de ce livre ont utilisé les listes de notre société, ils n'auront évidemment pas trouvé ceux qu'ils auraient dû trouver. Autrement dit, il devient urgent de créer une division « chimie des aliments et du goût » à la Société Française de Chimie. Quand l'aurons-nous ? Quand nous la voudrions vraiment : j'invite tous les collègues intéressés à écrire à notre président pour la leur réclamer.

La seconde raison est la suivante : le terme « food chemistry » n'est pas français, et nos classifications sont perpendiculaires à cette dénomination anglo-saxonne ; je connais d'ailleurs bien des collègues qui n'osent se dire

chimistes, parce qu'ils ne font pas de synthèse. Étrange modestie, qui explique que l'on ne trouvera pas de spécialistes de la chimie des aliments et du goût si on les recherche en « food chemistry ». Où les éditeurs de ce livre auraient-ils dû aller chercher les talents français ? Là où ils sont : à l'Institut National de la Recherche Agronomique, mais aussi au CNRS, à l'Ifremer, etc.

Au total, notre originalité et notre division (sans jeu de mots), à laquelle certains ont attribué un prix Nobel de chimie manqué en 2001, nous valent aussi de briller par notre absence sur la scène éditoriale de ce *Who's who*. Je compte sur les quelques collègues qui y figurent pour qu'ils interviennent – eux qui existent aux yeux de la communauté internationale – pour que la prochaine édition de ce livre soit plus décente.

Hervé This

A signaler

• A propos de Vision

Vision, le magazine suisse de la science et de l'innovation a publié en septembre 2002 un numéro spécial consacré aux matériaux fonctionnels supramoléculaires, objets du PNR 47 (Programme national de recherche suisse). PNR 47 a aussi sa lettre d'informations : Newsletter NRP, publié par la Swiss National Science Foundation et accessible sur le site www.nrp47.ch. On retrouvera également *Vision* sur www.swiss-science.org/, le site portail suisse sur l'enseignement, l'emploi, la science et la technologie.

• High performance pigments

H.M. Smith (éd.)
380 p., 159 €
WileyVCH, 2002

• Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications Méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales

G. Burgot, J.-L. Burgot
320 p., 85 €
Tec & Doc, 2002

• Spectrométrie gamma appliquée aux échantillons de l'environnement

G. Le Petit, G. Granier (coord.)
256 p., 50 €
Tec & Doc, 2002

6-7 mars 2003

sfc

Dendrimères et nanosciences

Talence

Division Chimie de coordination

(*L'Act. Chim.*, janvier 2003, p. 63)

- Karine Heuze. Tél. : 05 56 84 62 76.
Fax : 05 56 84 66 46. k.heurez@lcoo.u-bordeaux.fr
<http://www.sfc-bordeaux.fr.st>

9-12 mars 2003

4th Annual Florida heterocyclic chemistry

IUPAC conference

Gainesville (FL, États-Unis)

- Alan R. Katritzky. Fax : +1 (352) 392 9199.
katritzky@chem.ufl.edu
<http://www.arkat-usa.org>

10-13 mars 2003

FGCGM 2003

2nd French-German crystal growth meeting

Nancy

- <http://www.lcm3b.u-nancy.fr/FGCGM2003/>

21 mars 2003

sfc

Development in molecular mechanism of biological significance

Paris

(*L'Act. Chim.*, janvier 2003, p. 64)

- Michèle Salmain, ENSCP. Tél. : 01 44 27 67 32.
Fax : 01 43 26 00 61. salmain@ext.jussieu.fr

25-27 mars 2003

sfc

GFECI 2003

Murol

Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion

(*L'Act. Chim.*, janvier 2003, p. 64)

- Daniel Gardette. Tél. : 04 73 40 76 46.
Fax : 04 73 40 77 17.
GFECI@univ-bpclermont.fr
<http://chimp.univ-bpclermont.fr/GFECI03/>

1-3 avril 2003

Vide 2003

4^e Salon des utilisateurs de vide

Paris-La Villette

- <http://www.vide.org/vide2003.html>

1-4 avril 2003

BioAnalytica 2003

Salon international des solutions pour l'industrie des biotechnologies

Munich (Allemagne)

- Daniel Demuth, DH Communication.
Tél. : 01 42 73 26 97. Fax : 01 42 73 26 98.
dhcommunich@wanadoo.fr
<http://www.bioanalytica.de>

1-5 avril 2003

ISABC7

7th International symposium on applied bioinorganic chemistry

Guanajuato (Mexique)

- <http://www.bajiomex.com/isabc7/>

9-13 avril 2003

31^e Salon des inventions de Genève 2003

Le tremplin international de l'innovation

Genève (Suisse)

- Tél. : +41 (22) 736 5949. Fax : +41 (22) 786 0096.
promex@worldcom.ch
<http://www.inventions-geneva.ch>

14-16 avril 2003

Quantum inorganic chemistry Faraday Discussion 124

York (Royaume-Uni)

Date limite de soumission :

15 mars 2002

- Christine Hall, FD 124, RSC. Fax : +44 (20) 7734 1227. <http://www.rsc.org/lap/confis/>

22-24 avril 2003

Nanobiotechnologies II

Grenoble

- SCI. Fax : 01 45 55 40 33. nano2@scifrance.org
<http://www.scifrance.org/congres/nano2>

24-25 avril 2003

JPOA 4

Journées sur les polymères organiques et leurs applications

Rabat (Maroc)

- JPOA4@fsr.ac.ma. <http://www.fsr.ac.ma/JPOA4>

13-14 mai 2003

Enrobage, encapsulation, dispersion-dissolution

Nantes

- J.-L. Ilari. Tél. : 02 51 78 54 62. Fax : 02 51 78 54 67.
ilari@enitaa-nantes.fr

23-28 mai 2003

Structure and dynamics of polymers and colloidal systems

Giens

- euresco@esf.org. <http://www.esf.org/euresco>

31 mai-4 juin 2003

Colloque franco-québécois sur les polymères

Québec (Canada)

Colloque organisé par le Groupe Français des Polymères (GFP) et la Société Québécoise des Polymères.

- http://www.gch.ulaval.ca/SQP/page_intro.html

31 mai-5 juin 2003

Molecular crystal engineering Euroconference on design and preparation of molecular materials

Acquafredda di Maratea (Italie)

- Euresco.
Tél. : 03 88 76 71 35. Fax : 03 88 36 69 87.
<http://www.esf.org/euresco/03/pc03191>

2-6 juin 2003

ICRM 2003

14th International conference on radionuclide metrology and its applications

Dublin (Irlande)

- Ciara McMahon. Tél. : +353 (1) 206 6915.
Fax : +353 (1) 269 7437.
cmcmahon@rpii.ie
<http://www.ucd.ie/~icrm2003/>

2-6 juin 2003

1st International forum analytics and analysts

Voronezh (Russie)

- Forum Secretariat. Fax : +810 (732) 554267.
korenman@vgta.vrn.ru
www.vgta.vrn.ru

10-13 juin 2003

Design, characterisation and modelling of molecular-based magnetic materials (DCM4) European Materials Research Society spring meeting symposium K

Strasbourg

- Pierre Rabu. Tél. : 03 88 10 71 35.
Fax : 03 88 10 72 47.
dcm4@ipcms.u-strasbg.fr
<http://www-emrs.c-strasbourg.fr/>

22-27 juin 2003

SCI 2003

XXI Congresso nazionale della Società Chimica Italiana

Turin (Italie)

- <http://www.sci2003.unito.it/>

Divisions

Chimie organique

Nouveau bureau

Présidente : Janine Cossy
 Vice-président : Michel Vaultier
 Secrétaire : Mireille Blanchard-Desce
 Secrétaire-trésorier :
 Claude Amsterdamsky

- Janine Cossy, ESPCI, Laboratoire de chimie organique, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.
 Tél. : 01 40 79 44 29. Fax : 01 40 79 46 60.
 janine.cossy@espci.fr

Commission Interdivisions Enseignement

7-9 mai 2003

20^e JIREC-11^e MIEC

Arcachon

Les prochaines Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie et les Journées multimédia et informatique pour l'enseignement de la chimie auront pour thème : « **Que faut-il enseigner en chimie inorganique ?** ».

Date limite d'inscription : **4 avril 2003.**

- Renseignements : Gilberte Chambaud, Université de Mame-la-Vallée, Laboratoire de chimie théorique, Cité Descartes, 5 bd Descartes, Champs-sur-Mame, 77454 Mame la Vallée Cedex 2.
 Tél. : 01 60 95 73 03. Fax : 01 60 95 73 20.
 g.chambaud@univ-mlv.fr

Sections

Bretagne-Pays de Loire

11-13 mai 2003

Journées scientifiques

Landerneau

Cette année, les chimistes brestois organisent ces journées au Centre d'affaires et de congrès de Mescoat (à l'est de Brest) du dimanche 11 mai 2003 au soir, au mardi 13 mai à 17 h.

Ce congrès qui a lieu tous les deux ans et dont l'organisation est confiée par rotation à l'une des universités qui composent la section Ouest, rassemblera une centaine de participants, majoritairement parmi les chercheurs de la région, avec la volonté de faire participer activement de nombreux jeunes étudiants en DEA et thèse.

Cinq conférenciers venant de laboratoires de renommée internationale seront présents pour exposer leurs travaux de manière didactique : Michèle

Salmain (Laboratoire de chimie et biochimie des complexes moléculaires, ENSCP, Paris), Jacques Livage (membre de l'Académie des sciences, Collège de France, Paris), Hubert Girault (Laboratoire d'électrochimie physique et analytique, École polytechnique de Lausanne, Suisse), Franck Denat (Laboratoire d'ingénierie moléculaire pour la séparation et les applications des gaz, Dijon), Stéphane Ménage (Laboratoire de chimie et biochimie des centres redox biologiques, CEA, Grenoble).

Chaque participant pourra présenter une communication orale ou par affiche après accord du Comité d'organisation selon le nombre de demandes.

- Renseignements : Raphaël Tripiier.
 Tél. : 02 98 01 79 27.
 sfc.bpl2003@univ-brest.fr
<http://fraise.univ-brest.fr/~bpl2003>

Bourgogne-Franche-Comté

7 mars 2003

Journée scientifique université-industrie

Dijon

Les industriels de la région, les universitaires et chercheurs des laboratoires de chimie de Bourgogne et de Franche-Comté sont invités à cette réunion qui portera sur la catalyse asymétrique, la chimie de coordination, l'analyse et les nanomatériaux.

Le programme de cette journée, qui se tiendra de 9 h à 17 h dans l'amphithéâtre Courtois de la faculté des sciences (bd Gabriel), comprendra des conférences de 45 ou 30 minutes, d'intervenants industriels ou académiques.

- Renseignements et inscription :
 S. Jugé, Y. Mugnier ou C. Dubois.
 Tél. : 03 80 39 61 13. Fax : 03 80 39 60 98.
 sfc.bfc@u-bourgogne.fr

Groupes

Club Histoire de la chimie

7 mars 2003

Réunion du club

Paris

Cette prochaine réunion aura pour thème **le génie chimique**.

Les administrateurs se réuniront à l'issue de cette séance pour procéder à l'élection du bureau qui n'a pas été faite lors de l'Assemblée générale de décembre dernier.

- Renseignements : Marika Blondel-Mégrelis.
 marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

Formulation

18-19 novembre 2003

10^e Journées de formulation

Toulouse

Thème de ces journées : **Énergie et formulation.**

Président du Comité scientifique :

A. Lattes (IMRCP, UPS).

Président du Comité d'organisation :

J.-P. Canselier (ENSIACET, LGC).

- Renseignements :
 JeanPaul.Canselier@ensiacet.fr

Clubs de jeunes

Dijon

Nouveau bureau

Président : Nicolas Mary

Vice-présidente : Élodie Michel

Trésorière : Édith Lemaire

Secrétaire : Jean-Louis Mousson

Correspondant maîtrise : Laurent Coue

Correspondants licence : Alexandre

Piou et Mathieu Blanchot

- Nicolas Mary, Université de Bourgogne, LRRS-UMR 5613 CNRS, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex.
 Tél. : 03 80 39 61 60. Fax : 03 80 39 61 32.
 nmary@u-bourgogne.fr

Montpellier

Nouveau bureau

Président : Nicolas Boutard

Vice-présidente : Sarah Couturier

Trésorière : Céline Petit

Secrétaires : Feina Xu et Jean-Michel

Condre

Responsables communication :

Nicolas Sanson et Laetitia Mouls

- Nicolas Boutard, université Montpellier II, LAPP UMR 5810, case 019, place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.
 Tél. : 04 67 14 39 81.
 nicolas.boutard@wanadoo.fr

Toulouse

Nouveau bureau

Président : Jean-Daniel Marty

Vice-président : Fabienne Wetz

Trésoriers : Jean-Philippe Houlmont et

Nicolas Chabot

Secrétaires : Jérôme Trzcionka et

Magalie Collet

Relations extérieures : Guillaume

Palaprat et Sabrina Consola

Relation étudiants : Cosmin Patrascu

et Sophie Mourgues

- Jean-Daniel Marty, Université Paul Sabatier, Laboratoire IMRCP, bât. 2R1, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.
 Tél. : 05 61 55 86 96. Fax : 05 61 25 17 33.
 docrista@ramses.ups-tlse.fr

Rénover la structure de l'enseignement ?

Réflexions et questions sur les nouveaux contextes de l'enseignement de la chimie dans le secondaire et à l'université

Des réformes profondes affectent l'enseignement des sciences au lycée et toutes les universités européennes travaillent à harmoniser leur offre de formation dans le cadre du schéma licence master doctorat ou LMD.

Pour vous en informer, *L'Actualité Chimique* publie dans ce numéro (p. 31) un article donnant l'esprit et les grandes lignes des nouveaux programmes de chimie au lycée. Les premiers élèves formés par ces programmes vont passer le baccalauréat cette année et vont donc constituer la prochaine promotion d'entrants à l'université.

En ce qui concerne le LMD, une grande effervescence est décelable à tout niveau dans les universités et de nombreuses questions se posent à nous. Pour connaître les directives ministérielles, vous pouvez consulter le décret du 8 avril 2002 et les arrêtés du 23 et 26 avril 2002 fixant les dispositions générales et les modalités spécifiques des nouveaux diplômes de licence et master par exemple à l'adresse www.cpu.fr/TextesRef (textes de référence).

Nous sommes tous impliqués à divers titres dans ces réformes et nous vous proposons, par le canal de *L'Actualité*

Chimique de communiquer sur ce problème, de vous exprimer et de faire connaître votre opinion et les dispositions qui sont prises dans votre établissement, notamment sur les points suivants :

- Définition et fonctionnement des grands *Domaines de formation* tels qu'ils sont annoncés dans le décret du 8 avril 2002 : quel rôle vont jouer ces *Domaines* ? Comment vont-ils fédérer les formations ? Y aura-t-il un fonctionnement harmonisé dans les formations d'un *Domaine* ?

- Les filières ou parcours de formation, pourront-elles facilement englober des modules proposés par d'autres *Domaines* ?

- Comment vont être définies les filières de la chimie au niveau licence et master ?

- Au niveau de la licence, les textes proposent de définir une spécialité « majeure » à partir de 50 % d'enseignement dans une discipline donnée. Quelle en sera la répartition sur les trois ans ?

- Comment construire un programme minimum de chimie au niveau licence qui soit compatible avec un label européen ? Des travaux ont déjà été réalisés par un groupe de travail formé de représentants des sociétés chimiques européennes – ce document est acces-

sible en ligne sur le site de la SFC (www.sfc.fr/DivEns/EurobachelorBrusselsVersi.pdf).

- Compte tenu des acquis des élèves sortant des nouveaux programmes des lycées et des objectifs fixés pour la formation licence, comment construire un programme cohérent évitant les redondances et les lacunes fondamentales sur les trois années de licence ?

D'autres questions se posent, transmettez-les nous ainsi que les réponses que vous y apportez et nous les diffuserons. Nous pourrions aussi en transmettre une synthèse au ministère concerné.

Des colloques sont organisés sur les « études scientifiques universitaires » (Lille, février 2002 ; Bordeaux, février 2003) et des comités nationaux vont suivre l'élaboration de cette nouvelle offre de formation ; mais, dans chaque discipline, nous devons essayer de partager nos efforts et nous vous proposons d'en être ici un relais.

Gilberte Chambaud

Présidente de la Commission
Interdivisions Enseignement

• chambaud@univ-mlv.fr

La création d'un annuaire de la « chimie des aliments et du goût »

Il y a plusieurs mois, dans *L'Actualité Chimique* et sur l'invitation de responsables de la Société Française de Chimie ou de *L'Actualité Chimique*, j'évoquais la création éventuelle d'une division « Chimie des aliments et du goût » (voir *L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 72). Quelques lettres de collègues en faveur d'une telle création me sont parvenues, mais aucune division n'existe aujourd'hui.

Puis *L'Actualité Chimique* m'a demandé la présentation d'un annuaire de « food chemistry » (*Who's who in food*

chemistry), publié par les éditions Springer ; dans le texte remis, je soulignais que les Allemands, les Anglais et bien d'autres communautés y étaient considérablement mieux représentés que les Français, et j'analysais que cette situation anormale tenait à plusieurs causes (voir p. 59). L'absence de division française « *Chimie des aliments et du goût* » en est une, mais le fait que seuls les spécialistes de chimie analytique français figurent dans le livre des éditions Springer montre aussi que la division Chimie analytique ne parvient pas à regrouper les collè-

gues intéressés par le sujet. La division Chimie physique et la division Chimie organique, par exemple, ont parmi leurs membres des collègues intéressés par la chimie des aliments et du goût, qui ne pratiquent pas la chimie analytique et n'ont pas d'intérêt à s'inscrire dans la division correspondante. Peu après, j'ai publié dans *INRA Mensuel* un article analogue, où j'invitais les collègues de l'INRA à militer pour la création à la Société Française de Chimie de la division évoquée plus haut. Et les biochimistes ont trouvé de bonnes raisons pour penser qu'ils

n'étaient pas chimistes, tandis que les physico-chimistes m'ont fait part de *distingo* subtils entre chimie-physique et physico-chimie.

On sait que les Français ont moins l'esprit « club » que d'autres peuples. On sait que l'heure, en sciences, n'est plus à la France, mais à l'Europe. On sait aussi (osons cette interprétation matérialiste) que les collègues sont largement sollicités par les associations de tous poils, pour des cotisations dont le montant total devient bientôt rédhibitoire. Mais les faits demeurent : une poignée de Français seulement figurent dans le *Who's who* publié par les éditions Springer, alors que la France se targue d'être le pays de la gastronomie.

Que faire ? S'il s'agit d'établir un annuaire, le travail n'est pas difficile, à l'heure où nous disposons tous d'e-mails et d'ordinateurs. Sans frais aucun, j'invite tous les collègues intéressés à m'envoyer leurs coordonnées complètes (nom, prénom, intitulé du laboratoire, adresse postale, numéros de téléphone, de télécopie, adresse électronique, thèmes de recherche et d'intérêt), afin que je constitue une liste qui sera envoyée à tous et, éventuellement déposée aux endroits publics que chacun décidera. Évidemment, je vous invite aussi à distribuer largement cette liste à vos collègues étrangers, afin que la prochaine édition du *Who's who in food chemistry* revienne à plus de décence.

A noter, enfin, que je ne désire en aucune façon diriger une structure qui fédérerait les chimistes : d'une part, d'autres mériteraient bien mieux que moi de figurer en tête de la « chimie française des aliments et du goût » ; d'autre part, je n'oublie pas la réponse négative de Frère Jean des Entommeures à Gargantua, qui lui proposait de diriger une abbaye : « *Car comment (disoit il) pourroy je gouverner aultruy, qui moy mesmes gouverner ne sçaurois ?* »

Hervé This

Groupe INRA de gastronomie moléculaire,
Laboratoire de chimie des interactions
moléculaires, Collège de France

• hthis@paris.inra.fr ou herve.this@college-de-france.fr

Réponse à Hervé This

Cela s'apparente à un plan de campagne médiatique. Commencer par adresser un manifeste électronique à tous les correspondants de son large fichier d'adresses - c'est facile par Internet et pas trop onéreux. Compléter par un courrier lapidaire à la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Adopter un ton péremptoire, tout en se posant en victime, en France naturellement, car ailleurs - bien sûr - c'est mieux et totalement différent. En passant, casser un peu de sucre sur le dos de collègues chimistes, qu'Hervé This a évité de consulter directement. Citer et invoquer des noms connus de tous pour faire sérieux : Collège de France, chimiste Nobel... manquent juste les caméras de télévision - question de temps sans doute.

Quelle mouche a donc piqué Hervé This qui s'en prend si vivement aux analystes en général et à la division Chimie analytique de la SFC, en particulier ? Y a-t-il quelques comptes à régler avec des éditeurs qui auraient oublié d'inclure Hervé This dans un de leurs annuaires ? Quelques analystes qui l'auraient boudé ou oublié de le citer dans leurs écrits ou leurs propos ? On ne sait, mais il n'est pas certain que l'on crée une communauté scientifique sur un plaidoyer structuré en « coup de gueule ».

Sur la forme, il faut rappeler que la SFC compte actuellement sept divisions

permettant aux membres de se concerter sur le sujet qui les occupe au quotidien, où vers qui ils pourraient un jour se diriger. Il existe également des groupes thématiques, qui transcendent la structuration en divisions et qui s'ouvrent largement aux membres d'autres sociétés savantes. Naturellement, les membres d'un groupe sont invités à adhérer à la SFC, mais ce n'est jamais imposé en préalable. Vivons un peu ensemble et PACSons-nous éventuellement. Le souci est d'œuvrer ensemble de manière concrète et utile. Je prendrais comme exemple l'électrochimie à la SFC. Ce groupe existe, anime des réunions, des journées annuelles, des colloques, distribue des prix à des jeunes doctorants... il vit, et vit même très bien, sans exiger d'être reconnu comme une division à part entière. L'électrochimie est structurée en un groupe ouvert, rattaché nominativement à la division Chimie analytique et à la division Chimie physique, et attire les membres d'autres divisions, par exemple celle des polymères.

Voici un an, plusieurs membres de la SFC, ainsi que ceux de membres d'autres sociétés savantes ont argumenté le besoin d'un centre de réflexion sur les thèmes de l'environnement. Olivier Donard et Philippe Garrigues ont accepté d'en être les moteurs. Ils ont sondé dans leur entourage les personnes pouvant les assister, puis ont proposé à la SFC la création d'un

groupe thématique rattaché à la division Chimie analytique. Après examen de ses motivations et de ses statuts, la SFC a donné son accord à un groupe qui existe depuis 15 mois. Il réunit actuellement 800 membres, affiliés à différentes divisions de la SFC, principalement, mais pas seulement, à celle de chimie analytique. Une première manifestation, pilotée par la division Chimie analytique et co-organisée par les groupes Environnement et Electrochimie de la SFC, intitulée SFC Environnement 2002 s'est tenue les 14 et 15 novembre au CNAM, avec un vif succès attesté par ses 170 participants. En avril 2003, le groupe Environnement organisera à Pau une autre manifestation, intitulée « Spectratom », visant à réunir une participation encore plus importante.

Sur le fond, maintenant. Lors de réunions du bureau de la division Chimie analytique ces derniers mois, une démarche identique à celle suivie avec succès pour lancer le groupe Environnement a été évoquée pour les disciplines touchant la chimie des aliments. Plusieurs interlocuteurs d'autres divisions de la SFC ont également témoigné de leur intérêt pour une telle action. Là aussi, la structure de groupe thématique est préférable à celle d'une division propre de la SFC, afin de s'ouvrir plus largement vers les communautés extérieures à la SFC, mais très compétentes dans les secteurs agro-

alimentaires, tels de nombreux laboratoires propres ou associés à l'INRA. Qu'a-t-il manqué à cette démarche pour aboutir à la même conclusion heureuse que celle initiée sur l'environnement ? La réponse est simple : un responsable prêt à en assumer le pilotage ! J'ai contacté plusieurs personnalités, Hervé This y compris, qui devrait s'en rappeler, mais également d'autres collègues. Soit je n'ai pas eu de réponse ou n'ai pas su me montrer convaincant, soit mes interlocuteurs ont redouté une charge de travail, car l'animation demande patience, efficacité, disponibilité et ouverture d'esprit envers ses collègues.

Hervé This me paraît prendre le problème par le mauvais bout de la loupe. Comme indiqué, tout le monde reconnaît qu'une thématique liée à la chimie des aliments est digne d'intérêt et devrait être développée à la SFC. La chimie des aliments ne se cantonne pas à leur analyse, mais quiconque visite des laboratoires de grands groupes privés ou des instituts universitaires des secteurs agroalimentaires, et lit la littérature concernée, ne peut que constater l'importance des méthodes d'analyse pour contrôler la qualité, détecter et réprimer les fraudes,

innover vers de nouvelles saveurs, comprendre les intolérances biologiques. On peut toujours ergoter sur l'absence de mots et de définitions, en proposer de nouveaux, mais la « chimie du goût » me paraît recouvrir, au moins en partie, ce qui est désigné et étudié depuis longtemps par l'analyse sensorielle. Ses experts font souvent appel, mais pas exclusivement, à des méthodes de la chimie analytique pour leurs investigations. Ils utilisent aussi fréquemment la chimiométrie, autre préoccupation de la division Chimie analytique, qui partage un « groupe français de chimiométrie » avec la Société de Chimie Industrielle. Demander en préalable la création d'une nouvelle division distincte de tout ce qui se fait déjà à la SFC ne paraît pas la manière la plus efficace et la plus fédératrice. Celle de répertorier les acteurs du domaine comme il existe déjà un « répertoire des aliments » (Éditions Tech & Doc, 2001) paraît plus relever de la culture des guides touristiques que de l'animation future d'un groupe thématique.

Ainsi, il convient de reformuler la proposition à quiconque se sentirait prêt à l'assumer de créer et d'animer un groupe thématique sur la chimie des

aliments, pouvant être transversal à plusieurs divisions existantes et ouvert vers d'autres communautés de chimistes en dehors de la SFC. Hervé This écrit déjà qu'il ne souhaite pas être ce fédérateur, ce qui est dommage car il aurait la compétence, le dynamisme et le charisme pour l'assumer. Il serait tout aussi regrettable de ne pas prendre en considération les membres de la division Chimie analytique et ce qu'ils ont déjà fait sur ces questions. La division Chimie analytique serait prête à accueillir et gérer ce nouveau groupe, seule ou en association avec d'autres divisions de la SFC, si l'animateur de ce nouveau groupe le souhaitait. Commencer de réunir des membres, établir des statuts, constituer un bureau, proposer des animations, voilà qui paraît plus prometteur et plus conforme aux bonnes pratiques d'une société savante, telle la SFC, que réclamer haut et fort la préparation d'un *Who's who*. Ce genre d'ouvrage, lorsqu'il se traduit par une édition papier, généralement vendue assez cher, ne fait le plus souvent plaisir qu'à ceux qui y figurent dedans.

Patrick Arpino

Président de la division Chimie analytique
• p.arpino@sfc.fr

L'Actualité Chimique

Le Journal de la Chimie Francophone

Recommandations aux auteurs

I - Nature et contenu des articles

L'Actualité Chimique est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre chercheurs, industriels, professeurs de l'enseignement supérieur ou secondaire et étudiants.

En conséquence, la revue présente des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs notamment à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), rédigés en français sauf exception, **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable d'éviter toute rédaction ésotérique et d'explicitier toute abréviation.

Ces textes sont référencés dans *Chemical Abstract*.

Modèle des références

[1] Leclercq M., Jacques J., *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, p. 629.

[2] Martin M.L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens, J.F. Johnson, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.

[3] Costante J., thèse de doctorat (ENS Lyon), **1996**.

II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

. Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures, photos et éventuellement illustrations, de préférence **en couleur**, sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures).

Les illustrations sont à envoyer sous format word, tiff, jpg, avec une bonne résolution s'il s'agit d'un scan (300 dpi minimum). Si cela n'est pas possible, vous pouvez joindre un original de bonne qualité qui pourra être scanné.

Des **encadrés** explicitant ou mettant en relief un principe ou un fait particulier sont les bienvenus.

. Sur disquette ou par voie électronique

De préférence, en Word Mac ou PC. Sinon, merci de préciser sur la disquette le nom du ou des logiciel(s) utilisé(s), ainsi que leur version.

Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- d'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- de la **traduction du titre en anglais**,
- de **mots-clés** (maximum 5), en français et en anglais,
- des renseignements suivants : **nom, prénom et fonction** (professeur, ingénieur, etc.) de chacun des auteurs ainsi que l'**adresse** complète avec le **téléphone**, le **fax** et l'**adresse électronique**.
- une **photo d'identité en couleur** des auteurs (envoyée sous format électronique tiff ou jpg, résolution minimum 300 dpi, ou par courrier).

L'Actualité Chimique
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61.
E-mail : ac@sfc.fr
Serveur : <http://www.sfc.fr>

The whole world of

CHEMISTRY

Chemistry – A European Journal is an international forum for the publication of the most innovative full papers and concepts from all areas of chemistry and its related fields.

Your research will benefit from the first-rate **Full Papers** and the great features such as **Concepts**, which provide a valuable insight into new areas of chemistry and new solutions to research problems.

Chemistry – A European Journal is jointly owned by 14 European chemical societies.



A comparison of the page prices and Impact Factors of similar journals underlines that *Chemistry – A European Journal* gives you excellent value for your money. This journal is essential in every chemistry library.

every two weeks

2003 Volume 9
24 issues per year
ISSN Print 0947-6539
ISSN Electronic 1521-3756
For more information please see
www.ChemEurJ.org



- The ISI Impact Factor is 4.614
- *Chemistry – A European Journal* is available online through Wiley InterScience. www.InterScience.wiley.com – Benefit from the Wiley InterScience features such as
- **EarlyView**
This service delivers fully citable individual articles online as soon as they are peer-reviewed and complete.
- **CrossRef**
This reference linking system enables you to move seamlessly from the references to the cited journal articles.
- Easy online submission through the Web

2003

Register to Wiley InterScience to browse the **FREE** online sample copy and receive **FREE** Tables of Contents automatically by E-mail.

Please send a free sample copy

Please enter our/my 2003 subscription to
Chemistry – A European Journal

Institutional rates:

	print or electronic	electronic + print
Europe	<input type="checkbox"/> € 2248	<input type="checkbox"/> € 2361
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 3818	<input type="checkbox"/> SFr 4009
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$ 2578	<input type="checkbox"/> US\$ 2707

Personal rates for members of the owner societies:

Europe	<input type="checkbox"/> € 188
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 298
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$ 259

Prices include postage and handling charges.

Please tick: home business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order form to
your local subscription agent or to:

WILEY-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de

John Wiley & Sons, Ltd. • Journals
Administration Department
1 Oldlands Way • Bognor Regis
West Sussex, PO22 9SA, England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 WILEY-VCH