

La " bourse aux idées " en chimie

par Nicole BERLEMONT.

Elle existe toujours, même si les précédents bulletins n'en faisaient pas mention.

Son mode de fonctionnement est le suivant :

Nous sommes deux, actuellement, pour chercher les réponses (Didier VAN CELST de Rouen m'ayant offert son aide).

Vous nous envoyez les questions au secrétariat de l'U.d.P. qui nous les transmet : si l'un de nous deux connaît la réponse ou peut la trouver rapidement dans un ouvrage courant, le correspondant la reçoit, avec éventuellement une petite bibliographie, dans les jours ou les semaines qui suivent. Sinon, suivant le sujet, nous faisons de la recherche bibliographique ou essayons d'obtenir la réponse auprès de gens concernés (industriels, commerçants, etc.); malheureusement, de ce côté, la plupart des lettres ou coups de téléphone restent sans réponse positive (ou sans réponse du tout!); dans ce cas, il faut parfois plusieurs mois pour glaner des renseignements par-ci, par-là et composer une réponse satisfaisante.

Les questions pourraient être plus nombreuses : sept ou huit en plus d'un an, c'est peu ; c'est la raison pour laquelle nous avons dû attendre assez longtemps pour regrouper un nombre suffisant de réponses. Nous vous demandons seulement d'accompagner, si possible, les questions concernant des produits commerciaux, du nom et de l'adresse de la société les commercialisant ou les fabriquant (souvent indiqués sur l'étiquette); cela nous aiderait dans notre recherche.

D'autre part, tout complément intéressant aux réponses qui seront publiées régulièrement dans le bulletin, sera toujours bienvenu.

Enfin, nous ne savons pas toujours où nous adresser lorsque la question touche à un domaine très précis : si des personnes spécialistes de sujets relatifs, par exemple, à la chimie des solutions aqueuses et non aqueuses, au traitement des eaux, aux produits pharmaceutiques, à l'agro-alimentaire... (la liste n'est pas exhaustive), m'envoyaient leurs coordonnées par l'intermédiaire du secrétariat de l'U.d.P., je pourrais m'adresser à elles pour un sujet touchant à leur domaine et fournir ainsi une réponse plus rapide sans perdre de temps en démarches inutiles. Merci d'avance à celles qui le feront.

Question : Comment mesure-t-on le pH d'une terre ?

Réponse : Le pH d'un sol est une notion assez conventionnelle car il dépend des ions présents dans la solution entourant les particules solides mais aussi des cations du « complexe absorbant » (on appelle ainsi l'ensemble des substances — argiles, matières organiques — susceptibles d'échanger des cations alcalins, alcalino-terreux, mais aussi des cations acides tels que H^+ , Al^{3+} , NH_4^+).

On le définit comme le pH d'une solution contenant ce sol en suspension, ce qui implique de faire la mesure dans des conditions définies, dont la description doit accompagner la valeur numérique donnée, qui n'aurait aucun sens intrinsèquement.

En pratique, on effectue souvent plusieurs prélèvements d'un même sol ; ils sont broyés, séchés à l'air, mélangés puis mis en suspension dans l'eau, à raison de 2 parts de terre et de 5 parts d'eau (en masse). La mesure est alors faite classiquement, à l'aide d'une électrode de verre et d'une de référence en contact avec la solution et reliées à un pHmètre.

Remarques.

— Les proportions peuvent subir des variantes (sol/eau = 1/1^e ou 1/10^e en masse).

— Les suspensions dans l'eau doivent être faites et agitées à l'abri de l'air pour les sols basiques, sinon, la dissolution du CO_2 de l'air entraînerait une baisse progressive du pH.

L'eau est parfois remplacée par une solution de KCl 0,1 M, ce qui donne des résultats plus bas (0,6 à 1 unité de pH), mais aussi plus reproductibles (sans doute parce que la force ionique de la solution et par-là, le coefficient d'activité des ions, sont alors presque constants).

— La mesure est faite soit immédiatement après le début de l'agitation soit au bout d'une heure, soit au bout de 24 heures. Les pH mesurés peuvent alors être différents en raison de la cinétique d'échange des cations acides entre le « complexe absorbant » et la solution, qui est parfois faible.

Sur le terrain même, on peut avoir une idée approximative du pH des sols humides en utilisant des papiers indicateurs ou des « crayons » dont la mine contient de la poudre d'indicateur.

La mesure pH-métrique, directement sur le terrain, est techniquement difficile à réaliser, car le sol n'est pas toujours assez humide pour que le contact avec les électrodes soit satisfaisant (l'électrode de verre utilisée doit bien sûr être plus résistante

(mécaniquement parlant) que celles couramment utilisées en solution).

(Ces notes sont tirées des « Que sais-je ? » n° 1248 : le pH et sa mesure et n° 1412 : l'agrobiologie).

**

Question : Comment sont créés sans danger, fumées, brouillards et flammes, dans les spectacles (en particulier au théâtre) ?

Réponse : Il faut noter dès le départ que le truquage, employé la plupart du temps au cinéma et sans doute aussi en partie à la télévision, donne l'illusion de quantités énormes de fumées, alors qu'en réalité, il n'y en a que très peu ; cette illusion est plus difficile à réaliser pour un spectacle scénique.

FUMÉES, BROUILLARDS, NUAGES.

Au cinéma :

— *Le brouillard* est rendu soit par des truquages de nature optique (filtres spéciaux par exemple), soit par des fumées produites par différents produits chimiques (voir ci-après), soit par l'utilisation de la « machine à brouillard », lorsque la quantité de fumigènes à employer deviendrait trop grande pour être exempte de risques d'intoxication : il s'agit d'une machine vaporisant de l'huile dans des cylindres chauffés à 130°C ; la vapeur ainsi obtenue est brusquement refroidie avant sa sortie à l'air libre, par de la neige carbonique, ce qui la pulvérise en gouttelettes extrêmement fines (comme les gouttelettes de liquides vendus en atomiseurs).

— *Les autres effets de fumées* sont rendus par des fumigènes dont les principaux sont les suivants :

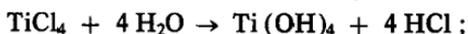
— FUMÉES BLANCHES :

- par combustion d'un mélange dont la base est toujours le lactose (appelé couramment sucre de lait en poudre) additionné de nitrate de potassium (salpêtre) ou de chlorate de potassium (tous deux oxydants) : la combustion est très rapide (par exemple pour apparition ou disparition magique de personnages) ;
- avec addition de colophane, la combustion devient lente et la fumée plus ténue (cheminées, brouillard, nuages, autels bibliques...). Le mélange est disposé dans des récipients métalliques, ou en tas sur des plaques de tôle, cachés du public ou de la caméra, ou encore imprègne des torches ;

— FUMIGÈNES AU BENJOIN : (en récipients métalliques) donnent aussi une fumée blanche très légère ; munis d'une mèche de poudre noire, les récipients lestés peuvent même, après allu-

mage, être jetés à l'eau et continuer à brûler (effets de feux follets, d'eau qui fume avec bouillonnement...);

- FUMIGÉRITE LIQUIDE : c'est simplement du chlorure de titane, liquide dont la mise en contact avec l'air donne, sans inflammation, des fumées blanches de $Ti(OH)_4$ suivant :



la formation de HCl ne permet son emploi qu'à l'extérieur ou en studio spécialement ventilé ;

- CORDONS « BICKFORD » : ce sont des cordons goudronnés contenant de la poudre noire (soufre, salpêtre, carbone) et placés dans des tubes métalliques sur le sol ; ils brûlent très lentement en donnant d'épaisses fumées très denses ; la quantité de fumée produite est faible et utilisable seulement à l'échelle de maquettes, mais éclairée et filmée de près, elle sert à simuler les fleuves de lave ou de boue dans les cataclysmes ;
- LES MÉLANGES DE SOUFRE ET DE SALPÊTRE peuvent donner en grande quantité des fumées dont la couleur dépend d'un troisième constituant (jaunes avec le réalgar ou sulfure naturel d'arsenic As_2S_2).

Sur scène :

Les fumées blanches peuvent être créées par tous les fumi-gènes à base de lactose ; mais lorsqu'elles sont très abondantes, il s'agit de neige carbonique (d'après les renseignements obtenus auprès de la maison « Ruggieri » et la mention de ce produit entendue dans une émission de télévision ; les précisions sur les quantités employées et la machinerie utilisée, demandées à la personne compétente de l'Opéra de Paris sont restées sans réponses). La limite d'emploi du CO_2 pour des raisons de toxicité laisse une grande marge puisque l'organisme peut tolérer jusqu'à 30 % de ce gaz en volume dans l'atmosphère ; au-delà de cette limite, le CO_2 contenu dans le sang ne peut plus s'évacuer.

FLAMMES.

Au cinéma :

- Certains *effets d'incendie* sur grand décor sont obtenus par des flammes provenant de rampes à gaz fonctionnant avec des décalages de pression, évoquant les appels d'air.

- Les *feux dans les cheminées* sont réalisés par des bûches postiches, percées de trous communiquant avec une tuyauterie de gaz (ce système évite le crépitement d'un feu de bois réel, gênant pour l'enregistrement).

- Le « *Mixturflam* » est un liquide inflammable, non volatil, commercialisé par « Ruggieri » (composition non fournie) ; il

donne de grandes flammes d'un rouge orangé, et, placé dans des récipients de formes diverses (gouttières, cuves...), il permet de réaliser toutes sortes d'effets d'incendie.

— Le *lycopode* est une poudre inflammable très légère, produisant aussi de grandes flammes d'un rouge orangé. Elle permet des effets de rideaux de flammes instantanés : la poudre est soufflée sur une flamme permanente (bec de gaz) grâce à une sorte de grande pipe spéciale dont le fourneau comporte un tamis séparateur.

— Les *reflets* sur les murs et les visages sont simplement obtenus par des lambeaux de tissus agités devant des sources lumineuses.

Au théâtre :

Le dictionnaire du cinéma indique que la poudre de lycopode a été très employée sur scène, mais ne précise pas si elle l'est toujours et si les autres moyens cités précédemment le sont aussi.

NEIGE.

Suivant la texture désirée, on emploie : duvet, ouate, sable blanc, matières synthétiques en poudre (telles que polyesters), farine, poussière de marbre, acide borique ; les effets de gelée blanche sont obtenus en badigeonnant les décors d'une solution saturée de sulfate de magnésium (sel d'Epsom) ; les glaçons sont des lambeaux de cellophane trempés dans du silicate de sodium ; les chutes de neige sont obtenues par une machine soufflante débitant des pains de glace en flocons ou par une poudre (composition non fournie) qui, en brûlant, projette des particules blanches retombant très lentement.

Toutes ces indications proviennent :

- du « Dictionnaire du cinéma et de la télévision », de M. BESSY et J.-L. CHARDANS, J.-J. Pauvert Editeur, 8, rue de Nesle, Paris (8^e), qui peut être consulté à Paris, à la bibliothèque du Centre G.-Pompidou ;
- du « Décor de film », de L. BARSACO, édité chez Seghers, également au Centre G.-Pompidou ;
- des renseignements obtenus auprès de la maison « Ruggieri » qui commercialise ces produits et qui a bien voulu nous préciser quelques compositions chimiques, les livres cités ne donnant que les noms commerciaux.

**

Question : Comment éviter que la mousse de platine (poudre) utilisée comme catalyseur dans la synthèse de l'eau ne soit soufflée à chaque explosion ?

Réponse : Il ne faut pas employer le platine sous cette présentation pour catalyser la réaction de synthèse de l'eau, car il n'y a aucun moyen simple de fixer la poudre sur un fil servant de support, pour l'empêcher de se disperser à chaque explosion.

Utiliser : soit un fil de platine très fin ou une plaque de platine très fine, soit une petite touffe d'amiante platiné fixée à l'extrémité d'un fil quelconque (fer par exemple).

Dans tous les cas, le catalyseur doit être passé à la flamme pour être dégazé, et utilisé dès son retour à température ambiante ; le dégazage est nécessaire pour que les réactifs aient le champ libre au niveau du catalyseur et le retour à température ambiante pour dissocier l'action du catalyseur proprement dit de celle d'une élévation locale de température qui pourrait aussi déclencher la réaction.

Ces produits sont en vente chez tous les détaillants de produits chimiques, et, protégés dans un tube ou une boîte entre chaque manipulation, ils sont réutilisables pendant plusieurs années. (L'amiante platiné est de l'amiante en fibres sur lesquelles est déposée une certaine quantité de platine en poudre très fine.)



Question : Quelle est la formule donnant le nombre d'isomères d'alcanes (stéréo-isomères compris) en fonction du nombre n d'atomes de carbone ?

Réponse : Il n'existe pas de formule simple répondant à ce problème ; il est, à mon avis, sans intérêt de développer ici ce calcul long et fastidieux, qui n'est exploitable ni dans le secondaire, ni même en classe préparatoire.

Toutefois les collègues que le sujet passionnerait peuvent consulter les articles de H.-R. HENZÉ et C.-M. BLAIR dans le *Journal of American Chemical Society* de 1932, volume 54, pages 1098 et 1538, ou m'écrire (je leur ferai parvenir une photocopie de la réponse qu'avait rédigée D. VAN CELST à partir de ces deux articles).

Je précise ici, simplement, le point suivant : les ouvrages (t.q. ceux de ALLINGER, ROBERTS et CASERIO) donnant comme nombre d'isomères 9, 18, 35... respectivement pour l'heptane, l'octane, le nonane... n'ont pas inclus les différents stéréo-isomères dans ces chiffres (c'est-à-dire n'ont totalisé que le nombre de formules développées différentes).



Question : Pourquoi l'acide sulfurique concentré et chaud attaque-t-il le cuivre alors que les potentiels standards E° de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$ et E° de $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2 = 0,17 \text{ V}$ montrent que Cu^{2+} est plus oxydant que SO_4^{2-} ?

Réponse : Les potentiels standards cités sont établis pour des solutions aqueuses (c'est-à-dire des solutions où l'eau, solvant, est en excès par rapport aux autres constituants). Ce n'est absolument pas le cas de H_2SO_4 concentré, puisqu'il s'agit de l'acide pratiquement pur (à quelques % près).

Ces potentiels peuvent uniquement justifier le fait que l'acide sulfurique dilué n'oxyde pas le cuivre.

Pour expliquer l'expérience citée, il faudrait connaître les valeurs des potentiels redox correspondants dans l'acide sulfurique pur. Je n'ai pas connaissance de l'existence de tables contenant ces valeurs ; si quelqu'un peut apporter des informations à ce sujet, il peut toujours m'écrire ; je compléterais alors la réponse dans un prochain bulletin.

**

Question : Pourquoi un shampoing mousse-t-il toujours mieux à la seconde application qu'à la première ?

Réponse : Les produits « lavants » des shampoings sont des molécules organiques ionisées possédant une partie hydrophobe (chaîne carbonée) et une autre, hydrophile (extrémité ionisée).

Les déchets à éliminer, la plupart du temps organiques (pellicules, sébum...) sont insolubles dans l'eau.

Quand on applique le shampoing pour la première fois, sur les cheveux et le cuir chevelu mouillés, les produits « lavants » se répartissent autour des déchets organiques, les fractionnant au maximum et provoquant ainsi leur mise en suspension ou en émulsion très fine dans l'eau. Ce comportement des agents « lavants » tient au fait que, l'une des parties de leurs molécules ionisées n'étant soluble que dans les milieux organiques, et l'autre, que dans l'eau, leur position la plus stable est à la surface de séparation des deux milieux, chaque extrémité étant en solution dans celui qui lui convient.

Lorsqu'il n'y a plus de déchets organiques à éliminer (après le premier rinçage qui a enlevé cette émulsion ou cette suspension), la partie carbonée n'a pas d'autre possibilité pour s'éloigner de l'eau, que de sortir de la phase liquide, la partie ionisée restant, elle, en solution. Donc, lors de la deuxième application, le produit s'accumule à la surface de séparation eau-air, modifiant considérablement la tension superficielle de l'eau.

Quand on introduit des bulles d'air dans l'eau (par exemple en massant le cuir chevelu), le produit se répartit autour de ces bulles (comme précédemment autour des matières organiques) ; celles-ci ont malgré tout tendance à remonter à la surface, en raison de leur densité très faible, provoquant le phénomène de mousse et éclatent petit à petit, par évaporation du film liquide

qui les limite (ce phénomène est ralenti par l'addition de produits dits « stabilisateurs de mousse » qui sont des composés hygroscopiques).

Ces explications restent valables pour tout autre nettoyage (vaisselle, lessive...). Elles permettent de comprendre aussi qu'un détergent de type anionique et un détergent de type cationique peuvent s'annihiler s'ils sont employés simultanément, la force électrostatique d'attraction entre leur extrémité ionisée les empêchant de jouer leur rôle de tensio-actif.

(Un produit tensio-actif est appelé ainsi en raison des modifications de tension interfaciale (entre deux phases condensées) ou de tension superficielle (entre une phase condensée et une phase gaz, le plus souvent eau-air) qu'il provoque.

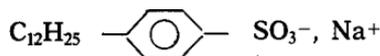
La tension superficielle (γ) est une grandeur dont le produit par une surface est homogène à une énergie ($dW = \gamma \cdot ds$); cette énergie est due au fait que des molécules se trouvant à la surface de séparation de deux milieux n'ont pas la même énergie que celles se trouvant à l'intérieur en raison de leur environnement non isotrope.)

Les agents tensio-actifs employés actuellement comme produits nettoyants sont :

— *les savons* : obtenus par saponification des graisses et huiles naturelles : ce sont donc des sels de sodium de mélanges d'acides gras, en C_{12} et plus ($R - COO^-$, Na^+); inconvénients : ils sont peu efficaces dans les eaux dures qui contiennent les ions Fe^{3+} et surtout Ca^{2+} avec lesquels ils précipitent (1);

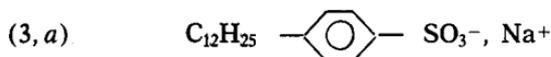
— *les détergents* :

- DÉTERGENTS ABS (AlkylBenzèneSulfonates) (2), le plus courant étant :



ils sont dits « durs », car leur chaîne carbonée latérale fortement ramifiée les rend non biodégradables ; cette chaîne est obtenue par exemple par tétramérisation du propène, puis branchée sur le noyau aromatique ;

- DÉTERGENTS LAS (LinearAlkylbenzèneSulfonates ou LinearAlkylSulfates). Ils sont dits « mous » car leur chaîne carbonée latérale ou leur chaîne carbonée unique les rend biodégradables :



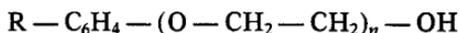
la chaîne linéaire est obtenue par passage sur tamis moléculaire de certaines coupes de pétrole, puis branchée sur le noyau aromatique ;

(3, b) les alkylsulfates de sodium, $R-CH_2-OSO_3^-, Na^+$, proviennent d'alcools primaires $R-CH_2-OH$, eux-mêmes obtenus soit par hydrogénation d'acides gras issus des graisses et huiles naturelles (exemple le laurylsulfate de sodium, $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2OSO_3^-, Na^+$), soit par synthèse de la chaîne carbonée correspondante (de 12 à 16 C environ) sur catalyseur de Ziegler $Al(Et)_3$, suivie d'une oxydation ;

- LES ALKYL-SULFATES DE SODIUM $R_1R_2CH-OSO_3^-, Na^+$ (4), DÉRIVÉS D'ALCOOLS SECONDAIRES obtenus par oxydation d'alcanes de même nombre de carbones et venant de coupes pétrolières. La fonction $-OH$ est n'importe où dans la chaîne. Les alcanes de départ étant linéaires, ces détergents sont sans doute encore assez biodégradables ;

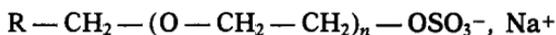
(5, a) LES ÉTHERS D'ALCOOLS GRAS OU D'ALKYLPHÉNOLS respectivement $R-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$

et :



sont obtenus par addition de plusieurs moles d'oxyde d'éthylène à un alcool gras ou à un alkylphénol. La teneur en motifs $-(O-CH_2-CH_2)-$, de 10 à 30 environ, assure leur caractère hydrophile, celui-ci étant d'autant plus marqué que le nombre de motifs est grand. Ce sont de bons détergents, qui moussent peu, ce qui peut être un avantage, mais la partie « polyéther » n'est pas biodégradable.

On peut la réduire à environ 5 motifs tout en gardant au composé un caractère hydrophile suffisant en transformant la fonction $-OH$ en sulfate de sodium, ce qui donne les détergents appelés ÉTHERSULFATES,



ou :

(5, b)



(6) la chaîne carbonée peut porter, à la place de la fonction sulfate de sodium, une fonction chlorure d'ammonium quaternaire ; ces composés sont plus récents (peu de détails à leur sujet) ;

(7) certains détergents sont des amino-acides à longue chaîne ; ils sont amphotères, c'est-à-dire que l'une des fonctions est plus ionisée que l'autre suivant le pH. Ils sont très récents également ;

(1, 2, 3, *a* et *b*, 4, 5 *b*) sont de type anionique, (5, *a*) est neutre, (6) est de type cationique et (7) de types anionique et cationique suivant le pH.

La tendance actuelle est de développer les détergents biodégradables. Les (3, *b*) et les suivants de cette liste, moins agressifs pour la peau que les (2 et 3, *a*) entrent dans la composition des produits de toilette (shampooings, bains moussants...). Les autres sont réservés à l'entretien domestique et industriel.

BIBLIOGRAPHIE

- Que sais-je ?, n° 104 : *Les colloïdes*.
- Thermodynamique chimique de SOUCHAY, chez Masson : chapitre *Phénomènes de surface*.
- Cours de chimie organique de ARNAUD : paragraphe sur *les savons*.
- Chimie organique de ALLINGER... chez Ediscience : tomes 1 et surtout 3.
- Chimie organique industrielle de WEISSERMEL et ARPE, chez Masson.
- Revue « Molécules », magazine de l'Union des Industries chimiques, 64, avenue Marceau, 75008 Paris : article sur *les shampooings*, n° 6, novembre 1982.

**

Question : Quel est le produit contenu dans les glaciers de camping et quelle est sa capacité calorifique ?

Cette question est actuellement sans réponse. Nous l'obtiendrons peut-être auprès de l'I.N.R.A., mais si quelqu'un possède une information à ce sujet, il peut me la communiquer par l'intermédiaire du secrétariat de l'U.d.P.
