

La bourse aux idées en chimie

par Nicole BERLEMONT,
Lycée J.-B.-Corot, Savigny-sur-Orge.

Voici le bilan des questions qui ont été posées cette année.

Certaines réponses sont publiées en détail ; d'autres, susceptibles de n'intéresser qu'un plus petit nombre de lecteurs, ne le sont que très brièvement, accompagnées d'un peu de bibliographie et (ou) de la mention d'une réponse plus complète que les personnes intéressées pourront se procurer en m'écrivant.

D'autres questions enfin, n'ont pas reçu de réponse, et sont publiées afin que des lecteurs la connaissant ou ayant des références à son sujet puissent me communiquer tout renseignement utile.

Je remercie toutes les personnes, enseignants, chercheurs, documentalistes, qui m'ont aidée, parfois spontanément dans ce travail, en particulier M. BERNARD de l'Université de Caen, qui a pratiquement rédigé les réponses aux questions théoriques A. 2), 3), 4), G. BERTRAND et R. FOURNIÉ.

Cependant j'anime seule cette rubrique, et si elle est amenée à se développer, j'aurai besoin d'aide pour assumer la quête aux réponses et la rédaction de l'article ; j'espère aussi que quelqu'un voudra bien prendre ma relève d'ici quelques années.

De toute façon, les questions seront désormais publiées régulièrement dans le B.U.P. afin que tout lecteur connaissant la réponse puisse aussitôt me l'envoyer.

Tout courrier concernant cette rubrique est à adresser à :

Nicole BERLEMONT,
133, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.

Pour la demande de documents, joindre en timbres, le montant de l'affranchissement correspondant à une lettre de 20 à 50 g.

A) QUESTIONS ACCOMPAGNEES DE REPONSES COMPLETES

* d'ordre industriel :

1) *Comment fabrique-t-on le papier calque ?* (la fabrication du papier, en général, est supposée connue).

RÉPONSE COMPOSÉE A PARTIR DE RENSEIGNEMENTS OBTENUS AUPRÈS DE M^{me} E. GRASSET DU SERVICE DE DOCUMENTATION DE L'ÉCOLE FRANÇAISE DE PAPETERIE : L'opacité d'un papier est due aux multiples réflexions des rayons lumineux sur les interfaces fibres-pores (cellulose-air) à l'intérieur de la feuille de papier. Il y a deux moyens pour diminuer cet effet et donc, de rendre le papier plus transparent :

- Le papier peut être imprégné après sa fabrication par un liquide dont l'indice de réfraction est proche de celui de la cellulose (c'est le cas de résines huileuses d'origine végétale, telles que le baume du Canada, ou d'origine pétrolière). Cette méthode n'est plus utilisée actuellement.
- La surface totale des interfaces fibres-pores peut être diminuée par un fort raffinage : c'est la méthode utilisée de nos jours pour le papier calque comme pour le papier cristal. Le raffinage consiste en un « déchiquetage » des fibres du papier en présence d'eau, ce qui diminue les liaisons hydrogènes intrafibres en les remplaçant par des liaisons fibrilles-eau plus nombreuses ; il se poursuit par un fort pressage et un fort séchage qui remplacent les liaisons fibrilles-eau par des liaisons fibrilles-fibrilles ; ces fibrilles sont donc plus proches l'une de l'autre que ne l'étaient initialement les fibres du papier, et l'interface avec les pores d'air s'en trouve donc diminuée.

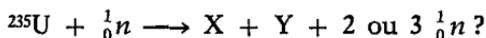
Le lissé et le brillant du papier cristal sont obtenus par un fort calandrage, c'est-à-dire un fort pressage usant les aspérités de la surface.

2) *Filtres pour radioactivité* : Un numéro de la revue « Femmes d'Aujourd'hui » présente les abris anti-atomiques suisses et précise que le système de ventilation comporte « des filtres protégeant de la radioactivité et des substances chimiques ». De quoi s'agit-il ?

RÉPONSE : D'après un ingénieur s'occupant de problèmes de sécurité dans les installations nucléaires, il s'agit :

- pour les gaz, de filtres à charbon actif, sur lesquels les gaz s'adsorbent, radioactifs ou non,
 - pour les poussières, de filtres du genre papier, qui laissent passer l'air tout en retenant les particules solides,
 - pour les rayonnements radioactifs, d'un système de « chicanes » en béton ou en plomb, les chicanes permettant d'arrêter le rayonnement quelle que soit sa direction de propagation.
-

3) *Démarrage d'un réacteur nucléaire* : D'où proviennent les premiers neutrons servant à la fission de l'uranium 235 suivant :



RÉPONSE COMPOSÉE A PARTIR DE RENSEIGNEMENTS OBTENUS AUPRÈS DE M. B. MICAUX, INGÉNIEUR AU C.E.A. (1) ET DE L'OUVRAGE D'YVES CHELET, « L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE » aux éditions du Seuil, le Rayon de la Science (2).

Les sources primaires, initialement actives, sont utilisées pour le démarrage du réacteur ; les sources secondaires, initialement inactives, sont utilisées pour un redémarrage, donc dans un réacteur contenant déjà des neutrons.

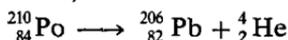
Les sources primaires sont :

selon (1) :

- soit le polonium 208, émetteur α , additionné de béryllium ; les neutrons sont produits par réaction (α, n) sur le béryllium,
- soit le californium 252 qui donne lieu à des fissions spontanées ; on n'indique pas d'addition de béryllium ; les neutrons feraient donc partie des produits de fission ?

selon (2) :

- soit le polonium 210, émetteur α suivant :



accompagné de béryllium qui réagit avec les particules α suivant :



- soit le radium 226 + le béryllium.

Les sources secondaires sont, selon (1) un mélange d'antimoine 124 et de béryllium. L'antimoine s'active sous l'effet des neutrons déjà présents dans le réacteur et émet alors des γ qui produiront des neutrons par réaction (γ, n) sur le béryllium ; (les autres produits de ces réactions ne sont pas précisés).

(1) Les fissions spontanées de l' ${}^{238}\text{U}$ sont très peu nombreuses (26 par heure et par gramme) ; cela peut suffire pour amorcer la réaction en chaîne une fois le milieu critique atteint. Mais pour que la montée en puissance ne soit pas trop longue, on installe des sources de neutrons (accompagnées de compteurs spéciaux très sensibles surveillant la réactivité afin d'éviter un emballement).

* d'ordre théorique, en liaison avec les programmes du secondaire :

1) Comment démontre-t-on que la relation $(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-) = 10^{-14}$ à 298 K est valable non seulement dans l'eau pure mais dans tout milieu aqueux ?

RÉPONSE : C'est une conséquence des principes de thermodynamique (en particulier du second principe).

— Le second principe implique qu'au cours de l'évolution spontanée d'un système à P et T constants, la fonction enthalpie libre G ne peut que décroître ($dG < 0$) ; lorsque G est minimale, l'évolution s'arrête : l'état d'équilibre est atteint ($dG = 0$).

— Pour un système ne recevant pas d'autres travaux que ceux des forces de pression et dont la quantité de matière de chacun des constituants, n_i , peut varier, la différentielle de G s'écrit :

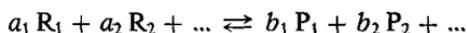
$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

(le système est supposé homogène ; sinon les équilibres physiques entre phases sont supposés réalisés).

S'il évolue à P et T constants (c'est le cas de tous les systèmes en réaction chimique, pour lesquels T et P ont même valeur en début et en fin de réaction, en particulier de ceux évoluant à T et P ambiantes), il reste :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

— d'autre part, pour une réaction chimique dont le bilan s'écrit :



on définit :

* les coefficients stoechiométriques ν_i tels que :

$$\nu_i < 0 \text{ pour les réactifs } (\nu_i = -a_i)$$

$$\nu_i > 0 \text{ pour les produits } (\nu_i = +b_i)$$

* l'avancement de la réaction :

$$\xi = \frac{n_i - n_{oi}}{\nu_i}$$

la variation de l'avancement de la réaction s'écrit alors, pour une variation dn_i des quantités de matière :

$$d\xi = dn_i / \nu_i \quad (d\xi > 0),$$

ce qui donne $dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$,

- les μ_i introduits dans les équations précédentes sont les potentiels chimiques (ou enthalpies libres molaires partielles) des constituants dans le mélange; ils permettent d'exprimer l'enthalpie libre selon :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

μ_i peut toujours se mettre sous la forme $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
où a_i est l'activité de i dans le mélange,

μ_i^0 est le potentiel chimique standard, ne dépendant que de T et défini à la pression standard P^0 (= 1 atm. jusqu'à ces dernières années) = 1 bar = 10^5 Pa actuellement.

Les cas les plus couramment rencontrés pour l'expression de a_i lorsqu'on n'étudie que les mélanges idéaux sont :

$a_i = p_i/P^0$ pour un gaz parfait de pression partielle p_i ;

$a_i = C_i/C^0$ pour les espèces moléculaires ou les ions en solution aqueuse très diluée [C_i : conc. en mole par litre et $C^0 = 1$ mole par litre; C_i se note aussi (i)];

$a_i = x_i$ (fraction molaire) pour les constituants d'une solution idéale; les solutions diluées en font partie et, dans ce cas, pour le solvant $a_i = x_i \simeq 1$ puisque le solvant est très abondant par rapport aux solutés;

(on peut employer pour les solutés en solution diluée, soit $a_i = x_i$ soit $a_i = C_i/C^0$, les μ_i^0 sont différents dans les deux cas, les a_i aussi bien sûr);

— dG s'écrit donc :

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \quad \text{soit :}$$

$$dG = (\sum_i \mu_i^0 \nu_i + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i}) d\xi$$

$\sum_i \mu_i^0 \nu_i = \Delta G^0$ par définition de cette grandeur, appelée enthalpie libre standard de la réaction. Elle ne dépend que de T , comme les μ_i^0 .

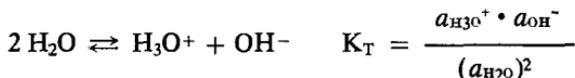
$\sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \ln \pi a_i^{\nu_i}$ (π signifiant : produit des...);

- la condition d'équilibre $dG = 0$ devient alors, pour un $d\xi$ quelconque :

$$dG/d\xi = 0 \quad \text{soit} \quad \ln \pi a_i^{\nu_i} = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

La grandeur constante $\pi a_i^{\nu_i} = \exp(-\Delta G^0/RT)$ est appelée par définition, constante d'équilibre (notée K_T); comme les μ_i^0 , elle ne dépend que de T.

— Pour la réaction :



soit, avec :

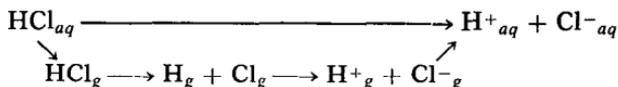
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = (\text{H}_3\text{O}^+)/C^0; \quad a_{\text{OH}^-} = (\text{OH}^-)/C^0 \quad \text{et} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$K_T = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-)/C^0{}^2$ (sans unité), qu'on écrit couramment : produit ionique $K_i = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-)$ (en $(\text{mol l}^{-1})^2$).

2) *pK de HCl* ? : Les échelles de pK indiquent pK de $\text{HCl} = -7$; d'où vient cette valeur étant donné que la réaction de HCl sur l'eau est totale et donc, qu'on ne peut mesurer de constante d'équilibre correspondante ?

RÉPONSE : Cette valeur est :

- soit obtenue à partir de mesures effectuées dans des solvants très acides tels que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou H_2SO_4 , dans lesquels HCl n'est pas totalement dissocié; la théorie reliant entre elles les échelles de pK dans différents solvants permet d'estimer que le pK de HCl vaut à peu près -7 dans l'eau;
- soit calculée par la relation : $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$, où ΔG^0 est la variation d'enthalpie libre standard de la réaction $\text{HCl}_{aq} \rightarrow \text{H}^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$, calculée à partir du cycle suivant :



grâce aux enthalpies libres standard de formation de chacune des espèces, qu'on peut trouver dans des tables de données thermodynamiques. Le calcul est fait à 298 K. La valeur trouvée est effectivement à peu près -7 , ce qui signifie :

$$(\text{H}^+_{aq})(\text{Cl}^-_{aq})/(\text{HCl}_{aq}) = 10^7$$

soit pour une solution dans laquelle on aurait dissous 1 mole de HCl_g par litre, et en posant $(\text{HCl}_{aq}) = x$:

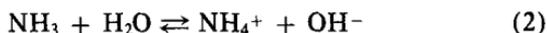
$(1 - x)^2/x = 10^7$, ce qui donne $x \simeq 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

La réaction $\text{HCl}_{aq} \longrightarrow \text{H}^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$ est donc pratiquement totalement déplacée vers la droite; il en est de même pour tous les acides de pK_a négatifs, de grande valeur absolue (< -3 en gros); tous ces acides, dits forts, sont totalement nivelés par le solvant et se comportent donc, à concentration égale, en solution aqueuse, de façon identique en ce qui concerne leurs propriétés acido-basiques. (L'activité a été prise égale à C_i/C^0 dans ces calculs, ce qui est très approché à la concentration de 1 mol l^{-1} , mais la valeur de K_a n'est de toutes façons pas connue avec grande précision).

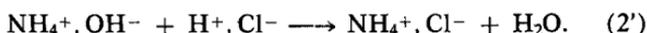
3) $\text{HCl}_{aq} + \text{NH}_3,_{aq}$: Lors de l'action d'une solution d'acide chlorhydrique sur de l'ammoniaque, doit-on écrire :



ou :



suivie de :



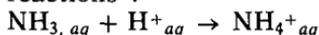
Si l'on écrit seulement un bilan, cela revient au même, mais si l'on veut que l'écriture décrive aussi le mécanisme, (1), action directe de H^+ sur NH_3 , est-elle plus correcte que (2) et (2'), action de H^+ sur OH^- ayant pour effet de déplacer l'équilibre (2) petit à petit ?

RÉPONSE : Il est très difficile de mettre en évidence expérimentalement le mécanisme des réactions d'échange protonique qui sont des réactions très rapides, surtout quand on met deux composés (ou plus) en solution, ce qui met en jeu 6 entités (ou plus), ici les 4 ions, $\text{NH}_3,_{aq}$ et H_2O .

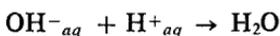
Cependant, l'action directe du proton sur NH_3 est la plus vraisemblable, pour des raisons à la fois thermodynamique et cinétique.

— Soit par exemple une solution d'ammoniac à 1 mol/l . Avec les approximations habituelles : NH_3 peu dissocié donc $(\text{NH}_3) = 1$ et H^+ très peu abondant donc $(\text{NH}_4^+) = (\text{OH}^-)$, on trouve : $(\text{NH}_4^+)^2 = 1 \cdot 10^{-14}/10^{-9,24}$ soit $(\text{NH}_4^+) = 4 \cdot 10^{-3}$ (9,24 étant le pK du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ à 298 K).

— On a pu déterminer les constantes des vitesses des réactions :



$$k_1 = 4,3 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$



$$k_2 = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K.}$$

Ces équations étant des actes élémentaires, les ordres sont égaux aux molécularités, donc les vitesses s'écrivent :

$$v_1 = k_1(\text{NH}_3)(\text{H}^+) \quad \text{et} \quad v_2 = k_2(\text{H}^+)(\text{OH}^-).$$

Le rapport v_1/v_2 vaut donc :

$$4,3 \cdot 10^{10} \cdot 1 / (1,4 \cdot 10^{11} \cdot 4 \cdot 10^{-3})$$

soit 77.

L'attaque du proton sur NH_3 en solution aqueuse, est donc environ 10^2 fois plus rapide que celle du proton sur OH^- , ce qui conforte l'écriture (1).

- Le calcul a été fait dans le cas d'une solution d'ammoniac ; si l'on considère maintenant le dosage de cette solution par HCl , on peut vérifier qu'au cours du dosage, $(\text{NH}_3)/(\text{OH}^-)$ augmente, donc v_1/v_2 aussi ; les conclusions précédentes n'en sont que plus valables).

4) Pourquoi le potentiel normal du couple Pt^{2+}/Pt ne figure-t-il que depuis 10 ans environ dans les tables de E^0 , alors que ceux relatifs aux complexes du platine, tel que $\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}$, sont connus depuis plus longtemps (de même d'ailleurs que celui de Na^+/Na , bien que Na ne soit pas stable en présence d'eau) ?

RÉPONSE : Le cation Pt^{2+}_{aq} n'est pas connu, alors qu'on a pu isoler $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$; la raison en est probablement la facilité de complexation de Pt^{2+} avec la plupart des anions (cf. CORTON et WILKINSON, *advanced inorganic chemistry* p. 954, par ex). C'est pourquoi les tables de potentiels d'oxydo-réduction de l'I.U.P.A.C., établies par CHARLOT et collab. en 1971 ne mentionnent à la rubrique $\text{Pt}(\text{II}) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$ que :

$$\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{Pt} \quad E^0 = 0,98 \text{ V} \quad \text{et} \quad \text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt} \quad E^0 = 0,73 \text{ V.}$$

Ces valeurs ont été mesurées par potentiométrie. Toutefois, certains livres signalent sans détails, une valeur concernant :

$$\text{Pt}^{2+}_{aq}/\text{Pt} \quad E^0 = 1,2 \text{ V}$$

valeur vraisemblablement calculée comme ci-après :

$$\text{H}_2 + \text{M}^{2+}_{aq} \rightleftharpoons \text{M}_s + 2 \text{H}^+_{aq} \left\{ \begin{array}{l} \Delta G^0_{298} = -n F E^0_{298} \text{ (avec } n = 2) \\ \Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \Delta S^0_{298} \end{array} \right.$$

ΔH^0_{298} en kJ mol ⁻¹ (de 1 à 6)	Zn	Cu	Pt
(1) (*) $M^{2+}_{aq} \rightleftharpoons M^{2+}_g$	- 138	- 82	\approx - 82
(2) $M^{2+}_g + 2 e^- \rightleftharpoons M_g$	- 2651	- 2715	- 2673
(3) $M_g \rightleftharpoons M_s$	- 131	- 339	- 565
(4) $H_{2,g} \rightleftharpoons 2 H_g$		436	
(5) $2 H_g \rightleftharpoons 2 H^+_g + 2 e^-$		2635	
(6) (*) $2 H^+_g \rightleftharpoons 2 H^+_{aq}$		0	
$298 \Delta S^0_{298}$ en kJ mol ⁻¹	5	0,4	?
ΔG^0_{298} en kJ mol ⁻¹	146	- 65	\approx - 249
E^0 en V	- 0,76	0,34	1,29

(*) Ces enthalpies d'hydratation d'ions sont des valeurs relatives ; celle de H⁺ vaut 0 par convention.

Cf. *Usuel de Chimie ou aide-mémoire de chimie générale et minérale* (tome 2), de BERNARD et BUSNOT chez Dunod.

On remarquera que les grandeurs thermodynamiques relatives au platine ne sont pas toutes très bien connues.

— L'intérêt d'un tel calcul est triple :

- * atteindre une valeur (éventuellement approchée) d'un potentiel non mesurable. (L'étape 1 est calculée à partir d'un modèle dans le cas où l'ion hydraté n'est pas connu — cas du platine par exemple),
- * éventuellement, contrôler une valeur expérimentale obtenue par potentiométrie, polarographie, etc.,
- * discuter des facteurs provoquant les différences entre les E^0 . Par exemple, les données précédentes montrent qu'entre le cuivre et le zinc, c'est l'étape de sublimation du métal qui fait essentiellement la différence.

5) Pourquoi les explosifs sont-ils plus particulièrement des composés comportant les groupements NO₃⁻ ou —NO₂ ou —O—NO₂ ?

RÉPONSE : Ces composés contiennent à la fois, les combustibles (C et H) et le comburant (O) ; ils peuvent donc donner lieu

à des réactions de combustion interne, fortement exothermiques (bien qu'eux-mêmes soient « stables » en ce sens que leur enthalpie de formation est négative, contrairement à certaines substances, explosives par le simple fait qu'elles sont de formation, fortement endothermique).

De plus, ils donnent lieu à un dégagement gazeux important en raison de la présence d'azote (dégagement de N_2 + gaz de combustion).

Comme toutes les molécules explosives, ces composés se caractérisent par un transfert rapide de l'énergie d'activation entre les produits de décomposition et les molécules non encore décomposées.

Cf. l'article « explosives (substances) » de l'encyclopédie Universalis ou le « Que sais-je ? » : *Poudres et explosifs*, du même auteur, Paul TAVERNIER, que l'article de l'Encyclopédie.

6) Dans plusieurs manuels de terminale, (programme 1979 en particulier), on trouve la photo d'une *structure en double hélice*, accompagnée de la légende : « Modèle moléculaire de protéine » ou « Exemple de protéine : molécule d'A.D.N. » ou « Molécule d'A.D.N. ». Quelle est la légende correcte ?

RÉPONSE : Cette photo de structure en double hélice est celle de l'A.D.N. qui est un acide nucléique et non une protéine. Certaines protéines peuvent donner lieu à un enroulement hélicoïdal, mais aucune ne donne cette double hélice, caractéristique de l'A.D.N.

La seule légende correcte est donc la troisième. (Les auteurs du Hatier, édition 1979 ont d'ailleurs rectifié leur erreur dans l'édition de 1983).

7) « *Acide propionique* » signifie étymologiquement « *premier acide gras* ». Pourquoi ce nom pour le troisième acide carboxylique ?

RÉPONSE : C'est le premier de la série des acides carboxyliques à pouvoir être relargué de sa solution aqueuse par addition d'un acide fort, c'est-à-dire à montrer un caractère « gras » puisque ce qualificatif appliqué à un composé organique signifie : présence de chaîne carbonée, non miscible à l'eau, soit encore « hydrophobe ».

Les acides organiques sont solubles dans l'eau (plus ou moins) tant que l'ionisation partielle :



amenant la formation d'ions (hydrophiles) parvient à compenser le caractère hydrophobe de la chaîne carbonée. Cette compensation s'amoin-drit au fur et à mesure que la chaîne carbonée augmente ; l'acide heptanoïque et les suivants ne sont pas solubles dans l'eau. Cette compensation étant moins importante si on fait rétrograder l'équilibre d'ionisation par addition d'acide fort, la solubilité dans ces conditions devient nulle à partir de l'acide propanoïque (ou propionique).

Réf. : Grand Larousse Encyclopédique.

8) « *Ortho, méta, para* », d'où vient l'emploi de ces préfixes en chimie ? Quelle est leur signification exacte ?

RÉPONSE : C'est Kébulé, après 1862, qui a proposé ces préfixes pour distinguer les trois positions relatives de deux substituants, dans le cas des dérivés du benzène.

L'emploi de ces préfixes en chimie est le suivant :

— ortho (signifiant : droit, correct) désigne :

- * les disubstitués 1,2 en série aromatique ;
- * dans les autres composés (aldéhydes, cétones, acides...) les corps présentant le degré supérieur d'hydratation, par exemple :
 - $CH_3 - C(OH)_3$ acide orthoacétique, non isolé, mais on connaît son ester, l'orthoacétate d'éthyle, $CH_3 - C(OC_2H_5)_3$,
 - H_3PO_4 : acide orthophosphorique, etc. ;
- * l'orthohydrogène désigne l'hydrogène dont les spins nucléaires sont parallèles (soit parce que les deux spins sont représentés par des flèches de même sens, donc droites toutes les deux, soit parce que c'est l'isomère le plus abondant dans les conditions normales ? L'éthymologie n'est pas évidente) ;

— méta (signifiant « qui vient après ») désigne donc :

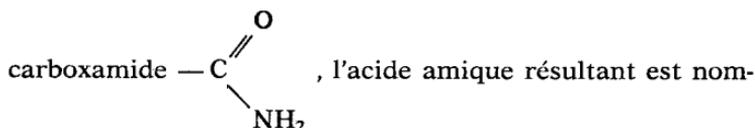
- * les disubstitués 1,3 en série aromatique ;
- * les corps venant après les ortho... dans un ordre de déshydratation progressive, par exemple : HPO_3 : acide métaphosphorique ;

- * l'éthymologie est moins évidente pour les polymères débutant par ce préfixe, comme le métaldéhyde ou méta ;
- para (désigne souvent en chimie, l'isomère d'un autre qui a déjà reçu un nom), donc :
- * les disubstitués 1,4 en série aromatique ;
 - * le parahydrogène, hydrogène à spins nucléaires anti-parallèles, sorte « d'isomère » de l'orthohydrogène ;
 - * il désigne souvent aussi des polymères, en général : paraldéhyde, paraformaldéhyde...).
- Réf. : Grand Larousse Encyclopédique.
-

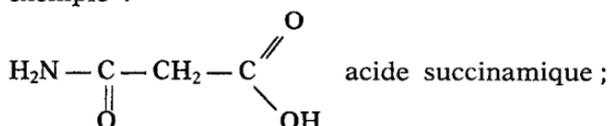
9) *Quelques précisions sur la nomenclature en chimie organique :*

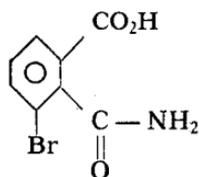
Nous renvoyons à l'article de Claude MESNIL paru dans le B.U.P. n° 629 de décembre 1980, ainsi qu'aux différents ouvrages du secondaire et des premiers cycles de faculté qui donnent l'essentiel. Le point sur lequel on me demande des précisions et qui n'est pas souvent traité dans ces ouvrages concerne les composés comportant une fonction amide qui n'est pas fonction principale (la fonction principale est donc dans la majeure partie des cas une fonction acide carboxylique, compte tenu de l'ordre de priorité).

- Les acides portant aussi une fonction amide s'appellent de façon générale « acides amiques ».
- Quand l'un des groupes carboxyles d'un acide dicarboxylique possédant un nom trivial est remplacé par un groupe

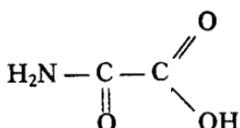


mé en remplaçant la terminaison « ique » du nom trivial de l'acide dicarboxylique par le suffixe « amique », par exemple :

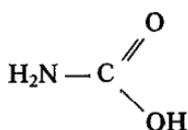




acide bromo-3 phtalamique

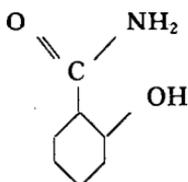


acide oxamique (pour oxalamique)

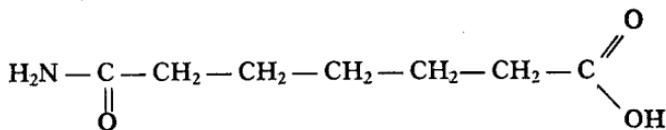


est l'acide carbamique

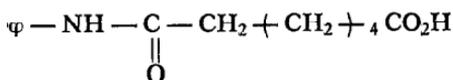
et :

l'hydroxy-2 cyclohexane-carboxamide-1
(le 1 étant superflu).

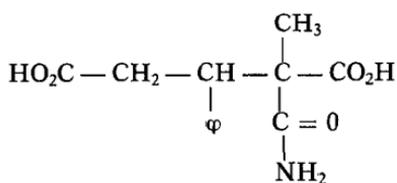
— Les monoamides des acides dicarboxyliques qui n'ont pas de nom trivial, ou les mono- ou diamides d'acides tri- ou polycarboxyliques sont désignés comme des dérivés carbamoylés de l'acide nommé d'après les groupes restants. Exemple :



est l'acide carbamoyl-6 hexanoïque



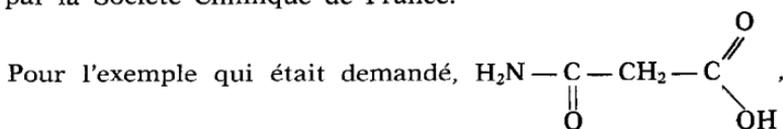
est l'acide phénylcarbamoyl-6 hexanoïque



est l'acide carbamoyl-2 méthyl-2 phényl-3 glutarique

$\text{HO}_2\text{C} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CO}_2\text{H}$ étant l'acide glutarique.

Ces règles et ces exemples sont tirés de « Règles de nomenclature en chimie organique », section A-B-C, tome 1, édité par la Société Chimique de France.



le nom doit donc être l'acide malonamique.

B) QUESTIONS ACCOMPAGNEES DE REPONSES SUCCINCTES

Nous proposons pour ces questions, un peu de bibliographie et éventuellement une réponse complète rédigée par un collègue spécialiste.

* d'ordre industriel :

1) *Production de KCl* (engrais) : On extrait KCl de la sylvinite ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) par refroidissement d'une solution de sylvinite dissoute dans une solution saturée de NaCl. Pourquoi n'a-t-on pas plutôt précipitation de NaCl ?

RÉPONSE : Cela tient à la forme du diagramme ternaire de cristallisation $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Bibliographie : « Technologie chimique générale » de MOUKHLENOV, etc, aux éditions de Moscou.

« Chimie générale » (thermodynamique chimique) de P. SOUCHAY, chez Masson.

Nous pouvons envoyer le diagramme accompagné des explications.

2) *Biphényle dans la protection des agrumes.*

RÉPONSE : Il agit en tant que produit fongistatique (évitant le développement des moisissures).

Disponible : Un article assez bref et quelques références bibliographiques provenant de l'Association pour le Développement de la Recherche dans les Industries Agro-alimentaires (A.D.R.I.A. Normandie).

3) *Composition des explosifs utilisés dans les armes à feu et dans l'industrie.*

RÉPONSE : Voir bibliographie donnée à la question A) 5 et pour les passionnés de la question, l'un des rares ouvrages en langue française : celui de J. QUICHON et collaborateurs, édité à la librairie Lavoisier dans la collection Tec et Doc (plusieurs tomes, mais le premier apporte déjà beaucoup de renseignements sur la fabrication, les dangers, les propriétés particulières des composés cités).

* **d'ordre expérimental :**

Comment fabriquer une électrode normale à hydrogène : Comment calculer la concentration de la solution en acide chlorhydrique pour avoir l'activité de H^+_{aq} égale à 1 ? Quelle est la correction éventuelle si la température et la pression ambiantes ne sont pas de 25 °C et 1 atm ?

RÉPONSE : Notons a , l'activité, γ , le coefficient d'activité et m , la molalité (ou nombre de moles par kg de solvant) de H^+_{aq} .

- Les tables de valeurs numériques donnent γ en fonction de m . On trace $pH = -\log a = -\log \gamma \cdot m/m^0$ ($m^0 = 1 \text{ mol. kg}^{-1}$). On obtient alors $pH = 0$ pour $-\log m/m^0$ compris entre $-0,08$ et $-0,07$, soit $a = 1$ pour $m = 1,19 \text{ mol/kg}$.
- Ces valeurs sont données à 25 °C mais la correction pour une température de l'ordre de 15 à 20 °C est tout à fait négligeable.
- La fabrication d'une telle solution à partir de l'acide chlorhydrique de chez Prolabo (HCl Normapur, $d = 1,19 \%$ en masse de HCl = 37 à 39, PM = 36,46 g/mol), nécessite l'addition d'un litre d'eau à 0,104 l de ce produit ; la

concentration obtenue est de 1,17 mol/l (environ, car l'incertitude sur le % de HCl en entraîne une sur cette valeur ; on peut y remédier en fabriquant une solution légèrement plus concentrée, en la redosant précisément et en ajustant par dilution).

— La correction de pression est tout à fait négligeable : 0,65 mV environ, si la pression est de 950 millibars.

Disponible : le détail des calculs, corrections et courbe, rédigé par R. FOURNIÉ, professeur de chimie en Maths Spé.

*** d'ordre théorique :**

1) Comment utilise-t-on la spectroscopie pour *déterminer l'angle et la longueur des liaisons dans la molécule d'eau ?*

Une réponse détaillée, rédigée par G. BERTRAND (laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, université de Dijon) peut vous être envoyée : elle comporte le calcul du moment d'inertie à partir du spectre de rotation pour H—Cl et H—C = N, puis celui de la longueur de liaison et de l'angle à partir des moments d'inertie dans SO₂ (molécule angulaire comme H₂O).

2) *Les fours micro-ondes fonctionnent à la fréquence de 2 450 MHz. Quel mouvement de rotation de la molécule d'eau est concerné par cette fréquence ? Comment se traduit au niveau de la molécule l'absorption du rayonnement ? Comment se passe l'échauffement du matériau ?*

RÉPONSE : L'absorption d'énergie par rotation ne concerne pas ici les transitions entre niveaux d'énergie de rotation intramoléculaire, comme dans le gaz, qui se situent vers $3 \cdot 10^{10}$ Hz ; elle concerne un phénomène d'interactions à courte distance dans le milieu physique, qui est ici un milieu condensé (mouvements d'orientation gênés). Il faut se plonger dans la théorie des diélectriques pour comprendre.

La réponse détaillée (même auteur que la précédente) est disponible.

3) *Comment se définit la maille élémentaire des systèmes rhomboédrique et orthorhombique ? A quel système cristallin correspond une maille élémentaire définie par :*

$$a = b = c \quad \text{et} \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ ?$$

RÉPONSE : La maille élémentaire du système rhomboédrique se définit par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; c'est un prisme dont les faces sont des losanges égaux.

Celle du système orthorhombique se définit par $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; c'est un prisme droit à base rectangle. L'éthymologie signifiant « prisme droit à base losange » est en rapport, non pas avec la géométrie de la maille élémentaire, mais avec l'observation des faciès des cristaux (les plans de clivage n'étant pas forcément parallèles aux faces de la maille élémentaire).

Le cas $a = b = c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ne présente aucune symétrie particulière par rapport au système triclinique $a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; ce n'est donc qu'un cas particulier de ce dernier ; toutefois si deux angles sont proches de 90° , la maille se rapproche d'une maille monoclinique et le système est alors dit pseudo-monoclinique.

Rédaction plus détaillée concernant le système orthorhombique, accompagnée de schémas de ces cristaux, disponible (même auteur que les deux questions précédentes).

Bibliographie : tout livre de chimie générale des classes préparatoires ou de premier cycle de faculté donne l'essentiel, en particulier, le Morlaës, structure de la matière, chez Vuibert.

A un niveau plus détaillé, les livres de maîtrise ou encore « physique moléculaire » aux éditions de Moscou.

4) *Diffraction des rayons X* : Quel est l'aspect de la figure obtenue sur l'écran, lors de la diffraction des rayons X dans la méthode du cristal tournant ?

Sont disponibles : Une rédaction succincte de M. FLEURY, professeur de sciences physiques en classe de mathématiques spéciales, et une autre plus détaillée accompagnée de schémas et de photos (par G. BERTRAND).

Bibliographie : Par exemple le Kittel, « Introduction à la physique de l'état solide » ; et « Physique atomique » aux éditions de Moscou.

C) QUESTIONS EN SUSPENS

* *d'ordre industriel* :

1) Comment fonctionnent les effaceurs d'encre spécifiques de certains stylos feutres ou les gommes spécifiques de certains stylos à bille ?

2) Quelle est la formule chimique du composé appelé « GLYOTHERM » ou « terphényl hydrogéné » utilisé dans les échangeurs thermiques (par exemple dans une installation expérimentale près du four solaire d'Odeillo dans les Pyrénées-Orientales)? Quelle est sa capacité calorifique?

3) Filtres pour radioactivité : voir question dans le A); quel qu'un a peut-être des compléments de réponse à apporter.

*** d'ordre expérimental :**

4) Comment mettre en évidence la formation d'acide acétique dans l'expérience de la « lampe sans flamme » réalisée avec l'éthanol?

(Il ne s'en forme pratiquement pas, de toutes façons, car l'éthanal formé dans la première étape d'oxydation est très volatil, donc reste très peu au contact du catalyseur; de plus, il faut nécessairement un système avec circulation d'air, car le passage éthanal - acide acétique demande de l'oxygène contrairement à la première étape qui n'est qu'une déshydrogénation; cependant, toute mise en évidence par virage au jaune d'une solution aqueuse de B.B.T., initialement à sa teinte sensible, est à proscrire car la dissolution d'éthanol dans cette solution suffit pour provoquer le virage, le B.B.T. ayant une teinte différente dans l'éthanol et dans l'eau.)

La nouvelle définition de la pression de référence

La pression de référence (pression standard, pression de l'état standard) utilisée dans la définition des états standard est fixée par l'I.U.P.A.C. depuis 1982 à 10^5 Pa = 1 bar, et non plus 1 atm = 101325 Pa.

Un article prochain développera cette information et les problèmes soulevés en précisant les définitions des états standard usuels.

C. MESNIL.