

Livres

DE LA PILE DE VOLTA A LA CONQUETE DE L'ESPACE

Deux siècles d'électrochimie (1799-1999)

P. Bianco
Broché, 266 FF

Publications de l'Université de Provence, 1999

C'est à la fin de 1799, dix ans après que Lavoisier ait publié son *Traité de chimie* regroupant les fondements de la chimie moderne dont il avait été l'un des principaux créateurs, que le physicien italien Alessandro Volta mit au point la pile électrique qui porte son nom. C'était l'acte fondateur de l'électrochimie et le point de départ de recherches fécondes qui se sont développées au cours des XIX^e et XX^e siècles, tant sur le plan théorique que sur celui des applications, variées et multiples.

Le présent ouvrage décrit la genèse de l'électrochimie, aujourd'hui science à part entière, née de la rencontre de la chimie et de l'électricité, développe l'apport des pionniers et des chercheurs qui ont marqué cette discipline, décrit les applications industrielles qui en ont résulté. Si celles-ci se sont surtout développées à partir du XIX^e siècle, notre siècle aura connu l'épanouissement de l'électrochimie analytique, basée sur de nouveaux concepts et sur des approches expérimentales originales. Actuellement, l'électrochimie est en pleine expansion.

Très soigneusement présenté, largement illustré de documents souvent originaux, pourvu d'une importante bibliographie, cet ouvrage, d'une lecture aisée et agréable, s'adresse aux chercheurs et aux étudiants intéressés par l'électrochimie, et plus généralement par l'histoire des sciences.

Claude Viel

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

3^e éditionK. P. C. Vollhardt, N. E. Schore
1332 p., 490 F

DeBoeck Université, Paris, Bruxelles, 1999

Les éditions DeBoeck Université ont publié la troisième édition de cet ouvrage traduit de l'américain par Paul Depovere,

professeur à l'université catholique de Louvain. Les versions antérieures, en langue française (1990), ont connu un succès certain auprès des étudiants, en particulier des candidats aux concours de recrutement du second degré, malgré leur volume. Ce succès est dû à plusieurs facteurs, la langue, la qualité de mise en pages, la présentation colorée et illustrée, et les aides (sommaire détaillé, index, « cartes routières » des réactions de conversion entre fonctions, dessins et photographies, code des couleurs, résumés, exercices et problèmes). Le traducteur nous dit que « *c'est s'illusionner que de penser qu'un étudiant universitaire sera capable d'assimiler les subtilités d'une science tout en évitant les pièges d'une langue étrangère* ». Étudier dans un ouvrage rédigé en anglais peut être certes une manière de s'appropriier les termes technico-scientifiques devenus presque exclusivement ceux des échanges dans la discipline en question. Mais si nous encourageons les étudiants à s'ouvrir à la littérature scientifique anglo-américaine, ils n'en restent pas moins rebutés par un gros livre en anglais. De ce point de vue, Paul Depovere a fait, une fois encore, un travail éminemment utile à la communauté des chimistes francophones. On peut signaler aux lecteurs français quelques « belgicisms » sympathiques et termes inusités (dextrose pour clockwise, isomérisation de structure pour isomérisation de constitution) qu'ils sauront adopter ou « traduire ».

Les auteurs proposent toujours une approche de la chimie organique par fonctions, après une introduction des concepts, classiquement détachée de leurs fondements expérimentaux, et avec la volonté de s'appuyer, plus que dans les éditions antérieures, sur les modèles structuraux, la chimie structurale servant à prévoir et à justifier les réactions. On peut objecter à ce choix que les structures se déduisent des réactions qui leur ont donné naissance et sont elles-mêmes justifiées par les réactions auxquelles elles se prêtent. Comment inculquer aux étudiants l'idée fondamentale que les connaissances chimiques ont une base expérimentale ? Voir, par exemple, l'organisation du chapitre cinq sur la stéréoisomérisation. On ne saurait reprocher à cet ouvrage de ne pas avoir résolu toutes les questions qui se posent à l'enseignement. Il nous faut seulement reconnaître que l'innovation péda-

gogique est un exercice difficile.

Les méthodes d'étude structurale (RMN, IR, UV, SM) sont dispersées et introduites respectivement et un peu arbitrairement après les alcools, et dans les chapitres de présentation des alcènes, des systèmes conjugués non aromatiques et des dérivés d'acides carboxyliques. Leurs informations combinées se trouvent dans plusieurs exercices.

Bien que la chimie soit définie comme « la science qui décrit la structure des molécules et les règles qui régissent leurs interactions », l'objectif assigné à la chimie organique reste classiquement ici la synthèse de nouvelles molécules, la chimie organique structurale et la chimie organique physique ne sont considérées que comme des outils ordonnés à la stratégie de synthèse. A cet égard, l'origine de la chimie organique mérite un meilleur examen que le rappel de la synthèse de l'urée par Wohler. Les auteurs rappellent que « les molécules organiques constituent l'essence même de la vie », ils tentent, dans les limites de nos connaissances, de relier l'architecture de ces matériaux à leurs fonctionnalités biologiques, pharmacologiques, organoleptiques ou mécaniques. On doit relever un réel et utile effort pour illustrer ce cours d'exemples, dans des « encadrés », ayant des applications en biologie ou dans l'industrie. Nous savons bien qu'il ne suffit pas de dire que la chimie sert à produire des médicaments et des matériaux pour changer son image. Mais, si l'enseignement de la chimie concourt à rendre un peu moins mystérieux le fonctionnement de notre corps et moins chimiquement aléatoire le choix des produits que nous destinons à nos usages, peut-être répondra-t-il mieux aux attentes de nos contemporains. Notons que des interprétations bien argumentées sont proposées dans cet ouvrage pour les corrélations entre structures et températures de changements d'états.

Un regret me vient de la similitude que les auteurs veulent faire voir entre bases et nucléophiles, acides et électrophiles. Les étudiants n'ont que trop tendance à les confondre et à sous-estimer l'importance des aspects cinétiques de la réaction en chimie organique. Les flèches mécanistiques, plus nombreuses dans cette édition, sont aussi des informations cinétiques.

Je ne sais pas pourquoi la chloration du méthane est qualifiée de « réaction primordiale ». Les auteurs ont eu le souci pédagogique de placer, dans les formules semi-développées, aux extrémités d'un trait de liaison, les atomes qu'elle associe, en écrivant l'éthane $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, mais on trouve aussi CH_3-Cl et $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et, par force, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, ce qui ne manquera pas de poser d'inutiles questions aux étudiants les plus « fouineurs ». Pourquoi ne pas convenir que l'écriture des formules résulte de conventions et que ces formules ne prétendent pas être des « photographies » des molécules ? Le groupe méthyle serait toujours écrit CH_3 de gauche à droite dans les formules semi-développées, et tout serait clair, homogène et parfaitement défini. On devrait aussi éliminer l'expression « force de liaison » au bénéfice d'énergie et plus précisément d'enthalpie ou d'enthalpie moyenne ; « potentiel d'ionisation » n'est pas davantage admissible, ni « énergie libre » pour enthalpie libre. On trouve aussi « réactionnel » pour réactif (« *le sodium est un métal réactionnel* »). Tout enseignant sait qu'il est très facile de commettre des maladresses ; ainsi, dans l'un des tout premiers paragraphes, les auteurs mettent en parallèle par la typographie « Une réaction de chloration », « Une réaction de substitution » et « Une réaction d'élimination », maladresse qui ne se trouvait pas dans la première édition.

L'ouvrage compte vingt-six chapitres. Le premier prétend traiter toute la chimie générale et théorique, y compris dans certains de ses avatars historiques, avec des approximations de langage (structure pour formule, configuration pour forme) qui perturberont l'étudiant déjà instruit sans instruire celui qui ne sait pas. Mieux vaudrait s'être limité aux rappels strictement utiles pour le cours de chimie organique. J'ai aimé les expressions « formule empirique » (pour l'ancienne formule brute) et « formule moléculaire » (confondue dans les manuels français du second degré avec formule brute) et j'ai regretté la substitution de « formule condensée » à formule semi-développée. Je regrette aussi qu'il faille attendre la page 291 pour avoir une définition (erronée) de l'effet inductif comme « la transmission de charge tout au long des liaisons sigma d'une chaîne d'atomes ». Si les auteurs utilisent classiquement des formules mésomères, improprement appelées structures de résonance, le mot mésomérie est absent de l'ouvrage. La polarisabilité est définie dans le chapitre six.

Le second chapitre présente les alcanes, « molécules dépourvues de groupes fonctionnels ». C'est en réalité un chapitre « fourre-tout ». Curieusement, c'est là que les auteurs définissent (et confondent) les fonctions et les groupes fonctionnels. On y trouve que « la fonction carbonyle, $\text{C}=\text{O}$, se retrouve dans les aldéhydes et les cétones, et si on y adjoint $-\text{OH}$ dans les acides carboxyliques ». Bienheureux temps où on apprenait à distinguer un groupe carboxyle d'un carbonyle, et une fonction divalente d'une fonction trivalente. Relativement aux éditions précédentes, la nomenclature a été actualisée, bien que l'on trouve encore « cinq hexanes, neuf heptanes et dix-huit octanes ». J'ajouterai ici que le concept de série homologue, si fécond, est dû au chimiste français Charles Gerhardt (1816-1856), et que dans heptadécane, décane n'est pas d'origine latine mais grecque, comme heptane, et aussi méthane, nom d'une station thermale du Péloponèse où se trouvent des sources d'eau chaude qui libèrent un gaz naturel (le sulfure d'hydrogène). C'est aussi dans ce chapitre qu'est traitée l'isomérie conformationnelle. A la lecture, on est malheureusement confronté très souvent à des imprécisions ; ainsi, la barrière de rotation de l'éthane ($12,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est « l'énergie requise pour faire tourner les hydrogènes » sans que l'on indique entre quelles positions relatives. La précision ne vient que trois pages plus loin. Mieux vaudrait aussi réserver le nom de conformères aux conformations stables pour ne pas introduire de confusion avec un état de transition. On introduit aussi dans ce chapitre des rappels sur les aspects thermodynamiques et cinétiques de la réaction. Dans les années 80, on a introduit pour une réaction dont le sens peut être inversé, le qualificatif « renversable » afin de laisser à « réversible » sa signification thermodynamique. J'aurais aimé que cette innovation soit maintenue. Et je préférerais voir exprimer les constantes d'équilibre sans unité comme les activités qui servent à les calculer. On trouve encore dans ce second chapitre la chimie des acides et des bases. Dommage que les auteurs n'aient pas signalé le rôle de la solvatation dans la force de ces espèces et qu'ils ne donnent aucune explication pour les valeurs de pK_a des couples dont l'acide ou la base sont forts dans l'eau. Signalons que l'ion OH^- porte le nom d'hydroxyle (et non hydroxyde). Les électrons de valence étant représentés par des points, on peut

suggérer de représenter les lacunes électroniques, par des carrés vides par exemple, ce qui permettrait de mieux visualiser les flux d'électrons. A ce stade, les exercices sont encore nécessairement académiques.

Dans le troisième chapitre, on traite de l'halogénéation radicalaire et de la combustion des alcanes. Notons que le chemin réactionnel d'une réaction catalysée devrait comporter nécessairement au moins deux étapes et que la recombinaison de radicaux implique la présence d'une autre espèce qui emporte l'excédent d'énergie.

Le chapitre quatre est consacré aux cycloalcanes. Trahis par leur désir d'intéresser les lecteurs, les auteurs commencent par présenter un modèle moléculaire de la noréthylène dont il est dit que c'est un alcane polycyclique, malgré ses fonctions énone et alcool et ses insaturations. La diosgénine qui suit n'est pas un meilleur exemple. On trouve aussi dans ce chapitre des informations sur les stéroïdes et les terpènes.

Le cinquième chapitre s'intitule stéréochimie. Je me réjouissais qu'y figure un paragraphe sur la projection de Fischer. Néanmoins, il faut rappeler que ce mode de représentation ne convient qu'aux composés possédant au moins deux carbones, la chaîne carbonée doit être verticale, le carbone de plus bas indice vers le haut. Si les auteurs avaient tenu compte de ces précisions supplémentaires, ils ne trouveraient pas « diverses projections de Fischer qui décrivent un même énantiomère ». S'il est un reproche plus fondé à faire à cette projection, c'est de représenter les molécules en conformation éclipsée, souvent la moins stable de celles qu'elles adoptent.

Dans les chapitres six et sept, avec les halogénoalcanes, on rencontre les mécanismes de substitution nucléophile et la nucléophilie. La nomenclature selon laquelle le bromométhane est appelé bromure de méthyle est l'un des systèmes recommandés par l'IUPAC, elle n'est donc pas périmée. J'ai dit plus haut combien je trouvais regrettable l'assimilation insistante des nucléophiles à des bases : « un nucléophile n'est rien de plus qu'une base de Lewis qui attaque un atome électrophile autre que l'hydrogène ». Certes, les auteurs nous disent, sans conviction, que « la basicité est une propriété thermodynamique » et la nucléophilie « un phénomène cinétique » (p. 290). Mieux vaudrait alors chercher

une corrélation entre la polarisabilité des espèces et leur pouvoir nucléophile-nucléofuge qu'entre ce pouvoir et leur basicité.

Dans le chapitre huit (alcools), j'ai apprécié que les auteurs présentent l'analyse rétrosynthétique. Le chapitre neuf couvre les transpositions de carbocations, la chimie des éthers et celles des thiols. La RMN du proton, mais aussi du ^{13}C , fait l'objet du chapitre dix. Notons qu'on ne parle pas couramment de « pic » de RMN mais de « signal ». On trouve ensuite les alcènes et la spectroscopie IR. Il nous semble maladroit d'écrire que les « huiles pour friteuses sont des dérivés d'alcènes » et que l'acide margarique aurait été le nom « donné à l'un des acides gras constitutifs de la margarine », parce que cette dernière n'a été inventée qu'un demi-siècle après la découverte du premier. Le mécanisme des additions électrophiles et les concepts de régiosélectivité et de contrôle thermodynamique sont exposés dans un chapitre très riche sur les réactions des alcènes. Le chapitre treize est consacré aux alcynes. Dans le suivant sont décrites les réactions des diènes conjugués et les spectres électroniques. Les hydrocarbures aromatiques font l'objet des chapitres quinze et seize, suivis des composés carbonyles (chapitre dix-sept), des énols et énonés (chapitres dix-huit), des acides carboxyliques (chapitre dix-neuf), de leurs dérivés et de la spectrométrie de masse (chapitre vingt), des amines (chapitre vingt-un), et des alkylbenzènes, phénols et benzénamines (chapitre vingt-deux). Les équations de réactions sont soigneusement agrémentées des conditions opératoires, solvant, température, catalyseur, et des rendements.

Avec la synthèse de composés β -dicarbonylés et α -hydroxycarbonylés (chapitre vingt-trois), commence une série de quatre chapitres dévolus à l'étude de composés biologiques de premier plan, glucides (chapitre vingt-quatre), composés hétérocycliques (chapitre vingt-cinq), acides aminés, peptides, protéines et acides nucléiques (chapitre vingt-six). On peut reprocher à ces exposés, concernant des réactions biochimiques, trop d'assurance relativement à la « réalité » et à l'unicité des mécanismes rapportés. Par exemple, le rôle catalytique du pyrophosphate de thiamine, coenzyme des transcétolases et décarboxylases d' α -cétoacides, fait toujours l'objet de recherches parce que de nombreux faits expérimentaux

interdisent de réduire cette molécule bicyclique à un ion thiazolium. Rappelons que coenzyme est masculin.

Il est certainement difficile dans un tel ouvrage, qui ne vise pas un public avancé en chimie, de citer ses sources, néanmoins sa richesse documentaire et certaines approximations font regretter l'absence de notes bibliographiques.

De nombreux exercices sont proposés dans le texte. En outre, chaque chapitre est suivi de problèmes accompagnés d'une stratégie de résolution détaillée ; de nombreux autres problèmes mobilisent les connaissances acquises sur l'ensemble du cours qui précède ; des problèmes dits « pour équipes » se prêtent à des débats ; enfin, on trouve sous le nom de problèmes préprofessionnels des QCM utilitaires destinés à préparer les étudiants à leurs concours et examens. Les réactions et les concepts nouvellement présentés sont récapitulés en fin de chapitres.

En conclusion, ce livre foisonnant présente aux lecteurs un panorama étendu de la chimie organique et des fenêtres indispensables sur la biochimie. Son prix reste attractif. Trop ambitieux pour être utilisé comme un livre de cours, il constitue indéniablement malgré l'absence de références bibliographiques un ouvrage de référence pour les enseignants et étudiants du second cycle universitaire. Les inexactitudes et insuffisances que j'ai pu relever les invitent cependant à en faire un usage critique. Mon but serait atteint si ce compte rendu suscitait des réflexions, questions, compléments et avis différents de collègues, et pour certains l'envie de publier leur cours et d'enrichir la panoplie des manuels francophones.

Josette Fournier

LIVRES PARUS

• Chimie physique

P.W. Atkins
(traduction par M. Mottet, révision
J.Guenzet, J. Toullec)
1044 p., 645 FF
De Boeck Université, 2000

• Diffraction des rayonnements. Introduction aux concepts et méthodes

J. Protas
Relié, 325 p.
Dunod, 1999

• Chimie organique : Les grands principes.

Cours et exercices corrigés

John McMurry
(traduction par Ch. Darcel, J. Uziel)
Broché, 638 p.
Dunod, 2000

• Outils mathématiques pour le génie des procédés

Cours et exercices corrigés
Kaddour Najim, Enso Ikonen
Broché, 223 p.
Dunod, 1999

• Biochimie

R. H. Garrett, Ch. M. Grisham
(traduction de la 2^e édition américaine
par B. Lubochinsky)
Broché, 1 292 p., 795 FF
De Boeck Université

• Biotransformations in organic chemistry (4^e éd.)

K. Faber
Broché, 453 p., 242 FF
Springer-Verlag, 2000

• Materials Handbook

F. Cardarelli
Relié, 608 p., 116 \$
Springer, 2000

• Traité de chimie thérapeutique

Vol. 5 - Principaux antifongiques et antiparasitaires
Tome 1 : Antiparasitaires
576 p., 895 FF
Éditions Médicales Internationales,
2000

• Pills, potions and poisons. How medicines and other drugs work

T. Stone, G. Darlington
Oxford University Press, 2000

• Traité des matériaux - Introduction à la science des matériaux (3^e éd.)

J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz
Relié, 512 p., 439 FF
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999

• Exposés de chimie

Préparation aux épreuves orales de chimie

M. Ficheux, L. Lecamp, J.-P. Sauvage
Broché, 316 p.
Ellipses

• Le montage de chimie générale (tome 3)

CAPES et agrégation de physique et chimie

S. Antonik
Broché, 192 p.
Ellipses

• Constantes physico-chimiques

(4 volumes à fascicules mobiles)
500 à 600 p. par vol., 4 490 FF (HT)
Techniques de l'Ingénieur