

**Vicario, Alexandre. - Concours de première année. Botanique : des stipules, de leurs dispositions et de leurs développements dans les principales familles ; Chimie : des composés oxygénés de l'azote ; Physique : des chaleurs latentes de fusion et de volatilisation**

1882.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Menier 1882-1 (d)

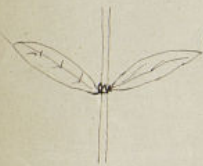
A. Vicario

0

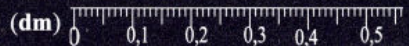
Botanique



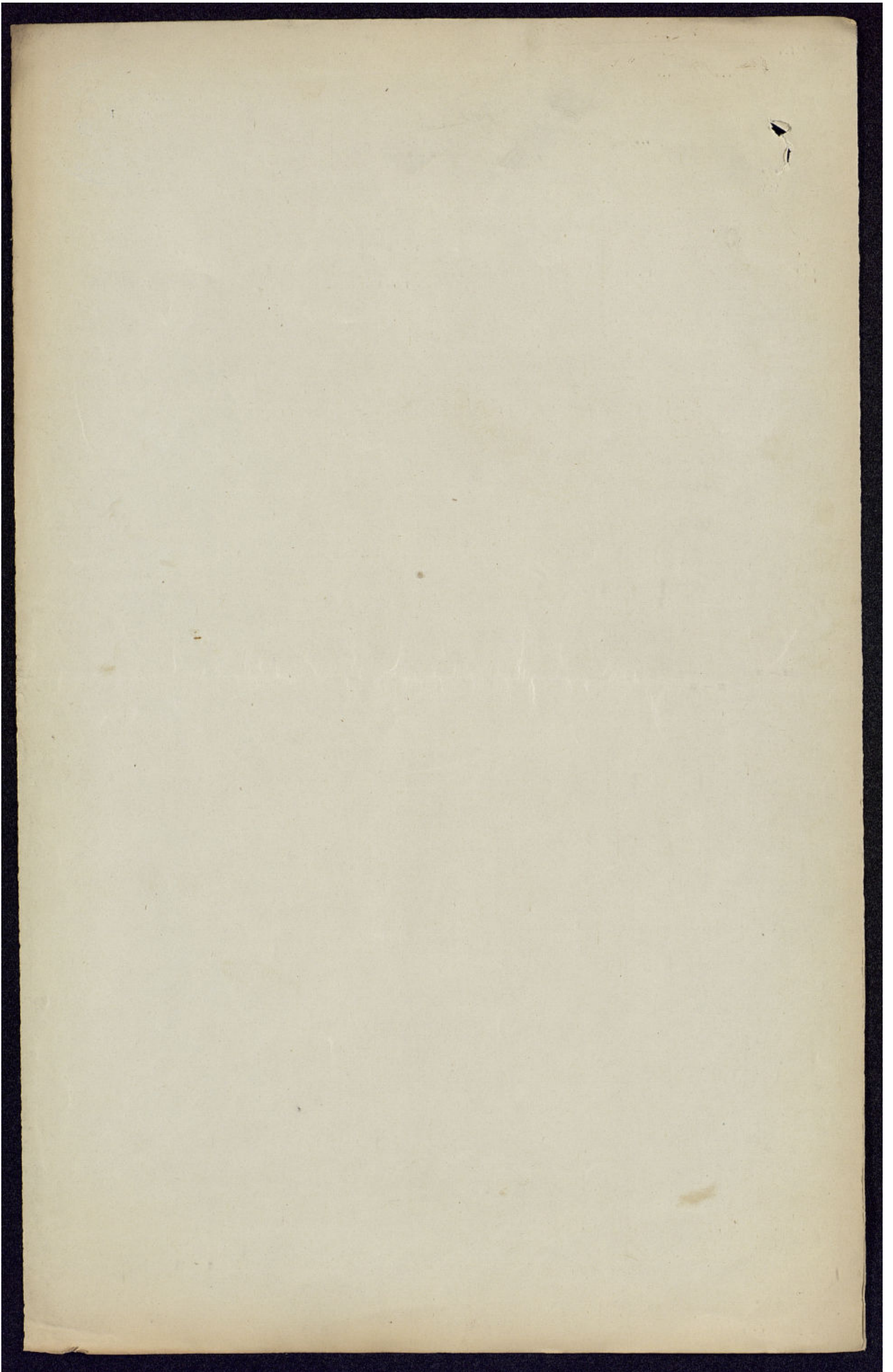
Les stipules sont des appendices de l'apparence de feuilles, que l'on trouve à l'aisselle des feuilles et des branches dans un grand nombre de plantes. Ces stipules régulières dans certaines familles sont quelquefois d'excellents caractères. Ils dérivent de la gaine, qui est la continuation du tissu de la plante. Chez les ombellifères, on constate une gaine énorme qui subsiste toujours, ou à peu près, dans l'angelique. (*Angelica archangelica*) et prennent des dimensions notables, ainsi que dans le *Pastinaca sativa*, etc. Chez les rubiacées exotiques, par exemple le café, on remarque deux feuilles opposées - et dans la partie axillaire de la tige, qui sépare les 2 feuilles, une série de petits appendices folliiformes, qu'on prenait pour des feuilles, les comparant aux rubiacées indigènes. Chez elles, la garance, les *gallium* surtout - les feuilles sont verticillées. On peut dire donc que chez les rubiacées exotiques deux feuilles seulement s'étaient développées et que les autres étaient restées à l'état rudimentaire.



Dans les monocotylédones, les ~~lyt~~, les graminées, il n'y a pas de feuilles, ce sont des gaines embrassant la tige. etc.











# Chimie minérale

## Composés oxygénés de l'azote.

Les composés oxygénés de l'azote sont au nombre de cinq.

le protoxyde d'azote	$AzO$ (équival.)	ou	$Az^2O$ (notation atomique)
le bioxyde	$AzO^2$		$Az^2O^2$ ou $AzO^2$
l'acide azoteux	$AzO^3$		$Az^2O^3$ ou $(AzO^3)$
l'acide hypoazotique	$AzO^4$		$Az^2O^4$ ou $AzO^4$
l'acide azotique	$AzO^5$		$Az^2O^5$ $AzO^5$

Ces composés jouissent des propriétés communes suivantes, ils sont facilement décomposables par la chaleur; l'acide hypoazotique étant le plus stable mais étant cependant décomposé par les étincelles électriques. L'hydrogène agit sur eux en donnant de l'eau et de l'azote à une température plus ou moins élevée. Sous l'influence de la mousse de platine, il se produit de l'ammoniaque  $AzH^3$  et de l'eau. Ces propriétés sont générales, elle s'appliquent à chacun des composés oxygénés de l'azote. Je vais maintenant étudier chacun d'eux en particulier.

### Protoxyde d'Azote. ( $AzO$ ou $Az^2O$ )

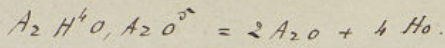
Équivalent en poids = 22

Équiv. en volume  $AzO$  2v.  
 $Az^2O^2$  4v.

Le protoxyde d'azote a été étudié par Priestley, Davy et Hales. Il se prépare en décomposant par la chaleur un sel ammoniacal, l'azotate (l'azotate donnerait de l'azote) - on introduit dans un ballon l'azotate d'ammoniacal. & ballon est muni d'un tube abducteur qui se rend sur la cuve à mercure. On chauffe peu et il est surtout ~~ind~~ nécessaire de ne pas dépasser  $250^\circ$ , car alors la réaction devient brusque, la décomposition est violente. (M<sup>r</sup> Riche a mentionné un grave accident, arrivé ainsi à un préparateur d'un dentiste du boulevard de Valenciennes.)



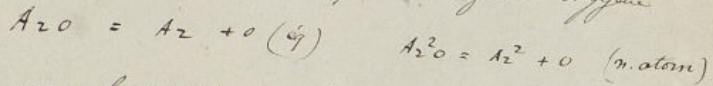
La formule de la réaction est la suivante



En remplaçant  $A_2 = 14$   $H = 1$   $O = 8$  on obtiendrait le rendement.

Propriétés physiques — Le protoxyde d'azote est un gaz, incolore, inodore, d'une saveur sucrée, un peu soluble dans l'eau, et dont la densité est moindre que celle de l'eau, environ 0,89. Il a été liquéfié par Faraday dans un tube recourbé et fermé dont une extrémité plonge dans la glace ou mieux dans un mélange de glace et de sel marin. Cet appareil simple a servi pour beaucoup de liquefactions et est appelé tube de Faraday. Le gaz se liquéfie donc sous sa propre pression, et à une température voisine de  $-8^\circ$  à  $-10^\circ$ .

Propriétés chimiques. Sans l'action de la chaleur, il se décompose en azote et oxygène



L'oxygène le transforme en a. hypozotique  $A_2 O + 3 O = A_2 O_4$   
L'hydrogène se combine à l'oxygène du protoxyde d'azote pour donner de l'eau et met l'azote en liberté. Mais si l'on fait passer l'hydrogène et le protoxyde d'azote sur de la mousse de platine, l'azote d'abord mis en liberté se combine à l'hydrogène pour donner de l'ammoniaque. La mousse de platine, à cause de sa porosité, emprisonne le gaz et donne lieu à cette réaction que Berzelius avait appelée cette propriété de la mousse de platine, force catalytique.  
Le protoxyde d'azote entretient la combustion. Si l'on plonge dans un flacon rempli de ce gaz un morceau de phosphore ou de soufre, il brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Un morceau de charbon enflammé y brûle de même. ~~C'est corps qui dégagera avec l'oxygène~~ Pour qu'il y ait décomposition, il faut que le corps mis en présence du gaz, jouisse d'une plus grande affinité pour l'oxygène que l'azote qui lui est combiné, ou qu'il puisse dégager en se combinant à l'oxygène plus de chaleur que elle dégagée par la combinaison de l'azote et de l'oxygène. (L'azote et l'oxygène ne peuvent pas donner du protoxyde d'azote directement.) Cette propriété combuante du protoxyde d'azote l'a fait confondre avec l'oxygène; je vais donner les différences qui existent entre ces deux gaz.

7<sup>o</sup> Si l'on fait arriver de l'oxygène dans une éprouvette renfermant du



protoxyde d'azote, ce protoxyde s'oxydera davantage et donnera lieu à ~~un~~ composé oxygéné que j'étudierai plus loin et qui est l'acide hypooxygéné, caractérisé par sa couleur rouge jaunâtre-brun, si c'est protoxyde - formation de vapeurs rubrales. Si le gaz était de l'oxygène, une nouvelle quantité d'oxygène ne lui apporterait aucune modification -

2<sup>o</sup>. Une seconde différence sera donnée en considérant la solubilité dans l'eau. Le protoxyde est soluble, l'oxygène ne l'est pas. - En tous cas, le protoxyde est beaucoup plus soluble que l'oxygène -

3<sup>o</sup> par l'eudiomètre. On remplit 100 volumes de gaz dans l'eudiomètre et l'on fait arriver 100 vol. d'hydrogène - On fait passer l'étincelle électrique - l'hydrogène se combine à l'oxygène pour donner de l'eau. Dans le cas du protoxyde d'azote 100 v. H se combinent à 50 v. d'oxygène pour donner 100 vol. d'eau et il reste 100 vol. d'azote - corps n'estrostant par la combustion. Cette expérience réalise l'analyse du protoxyde d'azote -

Si le gaz avait été de l'oxygène - les 100 vol. d'hydrogène ne se seraient combinés qu'à 50 vol. d'oxygène et il serait resté un résidu de 50 v. d'oxygène entretenant la combustion, ce que l'on aurait constaté au moyen d'une allumette projetant quelques points en ignition - On peut faire arriver quantité suffisante d'hydrogène et alors

si résidu gazeux -	Azote.	Le corp. était AzO
si pas de résidu		
(si on a employé l'eudiomètre à eau, il reste toujours un petit résidu gazeux).		0

Analyse. - La méthode eudiométrique qui m'a servi à distinguer l'oxygène du protoxyde d'azote peut servir d'analyse -

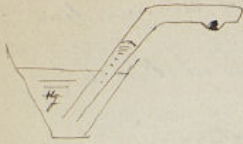
100 v. Le protoxyde.
ou introduit 100 v. d'hydrogène.
Résidu 150 v. d'Azote.

Donc. 100 vol. de protoxyde renferment 100 v. d'Azote unis avec condensation à 50 v. d'oxygène. P<sup>r</sup> 2 volumes AzO 2 v. Azote Az 1 v. O

ce qui a fait donner comme formule en notation atomique Ar<sup>2</sup>O.

Il vaut mieux employer l'eudiomètre à mercure que l'eudiomètre à eau car l'eau renferme un peu d'air et au moment du passage de l'étincelle son vide se fait, par suite le dégagement de cet air et augmente le volume gazeux restant. - Si on avait employé de l'eau privée d'air par l'ébullition le gaz s'y serait dissous en petite quantité. De plus l'emploi de l'eudiomètre à eau aurait l'inconvénient de mettre en présence de l'eau un corps qui y est soluble -





On peut faire l'analyse de ce gaz en se servant d'une cloche courbe

on enferme un volume déterminé de protoxyde dans la cloche remplie  
 et mercure ~~et~~ et reposant sur la cuve à mercure - on introduit  
 dans l'ampoule un morceau de potassium ou de sulfate de baryum  
 on le chauffe - il absorbe l'oxygène et l'azote reste comme résidu.

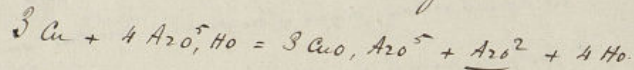
La considération des densités amenée à la composition du gaz dont la formule  
 est  $N_2O$  -

Le protoxyde d'azote jouit de propriétés anesthésiques, qui le font employer  
 avec souvent aujourd'hui. Son action est loin d'être périlleuse, car il excite la  
 gaieté, ce qui l'a fait appeler gaz hilarant du paradis.

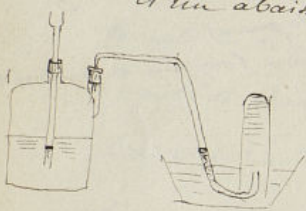
		Protoxyde d'azote			
		$N_2O^2$ (ég)		$N_2O$ (atm)	
ég. en vol.	2	$N_2O^2$	ég. poids	$N_2O$	
	4	$N_2O^4$		$N_2O^2$	
					30
					50

Le bioxyde d'azote se prépare par l'action de l'acide azotique sur le cuivre.

On introduit dans un flacon tubulé de l'eau, de la limaille de cuivre (on peut  
 le faire suivre d'un flacon laveur contenant de l'eau ou une lessive alcaline pour  
 arrêter l'acide azotique qui pourrait être entraîné) puis un tube abducteur  
 permettant de le recueillir sur la cuve à mercure <sup>ou vers par un tube à absorption de l'azotique</sup> en eau. La formule de la réaction est  
 la suivante.



au commencement de la réaction, il se passe un fait à remarquer, le bioxyde  
 d'azote formé donne avec l'air du flacon de l'acide hypoazotique, qui se dissout  
 dans l'eau et par suite occasionne une élévation de l'eau dans le tube abducteur  
 et un abaissement dans le tube de sûreté, par lequel l'acide est versé.



Quelques instants après, l'oxygène de l'air de l'appareil ayant  
 été employé à la production d'acide hypoazotique, le bioxyde  
 d'azote se dégage. Il faut avoir soin de refroidir le flacon  
 producteur, si l'on veut avoir du bioxyde pur, car il peut y avoir

réduction de l'acide azotique. De plus, en laissant le flacon s'échauffer, on  
 peut obtenir comme résidu de l'azotate de cuivre bleu, on obtient un sous-  
 azotate vert. - Le meilleur moyen pour avoir du bioxyde d'azote pur est  
 d'employer le mercure.

Propriétés. - Le bioxyde d'azote est un gaz incolore. On ne peut pas dire s'il est inodore  
 et insipide puisque ~~ding~~ car, aussitôt à l'air il se change en acide hypoazotique.  
 Sa densité est plus forte que celle de l'air. ~~Il~~ Il est, longtemps, regardé comme  
 permanent, c'est-à-dire ne pouvant être ni liquéfié ni solidifié, mais

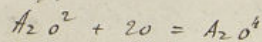


en Décembre 1877. M. Pictet de Genève et Cailletet (à l'école normale de Paris) ont réussi au moyen de leurs appareils à le liquéfier



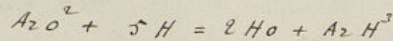
au moyen d'un très-grand froid et d'une très-forte pression.

- Donc - action de l'oxygène au de l'air - production d'acide hypoazotique



Hydrogène - L'hydrogène donne de l'eau et de l'azote  $AzO^2 + 2H = 2HO + Az$

En se servant de la mousse de platine, on peut constater la production d'ammoniaque -



Le bionyde d'azote entretient la combustion - Le phosphore, le charbon bien enflammé y brûlent, mais avec moins d'éclat que dans le protoxyde d'azote -

Le soufre même bien enflammé n'y brûle que difficilement. - Pourquoi il y ait décomposition, il faut que le corps qu'on met en présence du bionyde dégage en se combinant à l'oxygène plus de chaleur que celle qui se dégage dans la combinaison de l'Azote et de l'oxygène - (L'Azote et l'oxygène ne se combinent pas directement).

Le bionyde d'azote joue un rôle très-important dans la fabrication de l'acide sulfurique - il sert, en résumé, à transporter l'oxygène de l'air sur l'acide sulfurique -

Analyse - Son analyse peut se faire au moyen de l'eudiomètre à eau, au niveau de l'eudiomètre à mercure, ou enison de ce que j'ai dit plus haut pour le protoxyde d'azote. on fait arriver 200 volumes de bionyde, puis 200 vol. d'hydrogène. on fait passer l'étincelle électrique et l'on constate un résidu de 100 volumes d'azote. Les 200 volumes d'hydrogène se sont combinés à 100 vol. d'oxygène pour donner de l'eau (200 vol.) et il est resté 100 v. d'azote. Par conséquent, les 200 volumes de bionyde renferment 100 vol. d'azote et 100 vol d'oxygène sans condensation. - De là la formule atomique  $Az^2O^2$  ou  $AzO$ .

On peut encore faire l'analyse au moyen de la cloche courbe. - en chauffant du sulfure de baryum ou du potassium dans un volume déterminé de gaz la considération de densité amène à établir la formule  $AzO^2$  equiv.

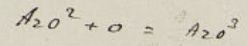
Donc 2 volumes de bionyde d'azote renferment 1 vol. d'Azote uni à 1 vol d'oxygène sans condensation. -



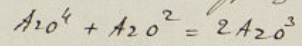
Acide azoteux -  $AzO^3$   $Az_2O^3$

L'acide azoteux est un corps, très instable, qu'il est impossible de conserver gazeux, mais qui peut être conservé quelques heures lorsqu'il est en solution. Il est d'une couleur bleue, et son instabilité est ~~causée de sa~~ fait qu'il est mal connu.

Préparation - 1<sup>o</sup> Il se prépare en faisant arriver du bioxyde d'azote et de l'oxygène dans un flacon maintenu à  $-20^{\circ}$ .



2<sup>o</sup> par action de l'ac. hypoazotique et du bioxyde d'azote à basse température



3<sup>o</sup> en partant de l'azotite de plomb  $PbO, AzO^3$ , et en faisant agir l'hydrogène sulfuré -  $PbO, AzO^3 + HS = AzO^3, HO + PbS$ . - Le sulfure de plomb se précipite et on obtient une solution d'acide azoteux qu'on peut évaporer dans le vide.

Si l'acide azoteux libre ne se conserve pas, il s'écoule par de même que les azotites, sont très instables. Ils s'obtiennent par calcination incomplète des azotates. C'est ainsi que l'azotate de potasse calciné incomplètement donne de l'azotite de potasse  $KO, AzO^5 = 2O + KO, AzO^3$ .

On traite ensuite par l'alcool qui dissout l'azotite tandis que l'azotate y est insoluble.

Acide hypoazotique -  $AzO^4$   $Az_2O^2$  ou  $Az_2O^4$

L'acide hypoazotique se prépare au moyen de l'azotate de plomb.

1<sup>o</sup> On chauffe dans une cornue de l'azotate de plomb. Il se forme de l'oxygène et se décompose en acide azotique et en oxyde de plomb. L'ac. azotique se décompose à son tour en oxygène et acide hypoazotique. La formule de la réaction est donc  $PbO, AzO^5 = PbO + O + AzO^4$ .

2<sup>o</sup> Il se forme dans un grand nombre de réactions; dans les oxydations au moyen de l'acide azotique. Comme il est le plus stable des composés oxygénés de l'azote il se trouve dans toutes les réactions de ces corps.

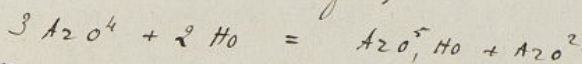
Propriétés - L'acide hypoazotique est un gaz rouge orangé, d'une odeur caractéristique et d'une saveur brûlante. Il est plus lourd que l'air - sa densité approche de 1,247. Il est soluble dans l'eau - Il a été liquéfié facilement en le faisant arriver dans un tube en U plongeant dans un mélange de glace et de sel. Il se présente alors sous l'aspect d'un liquide rouge, qui bout à  $18^{\circ}$  à peu près et qui émet à la température ord<sup>re</sup> des vapeurs rouges, vives et brûlantes.



Il attaque les tissus fortement - et colore la peau en jaune. Il devient un tonique dangereux s'il pénètre dans les muqueuses, et dans les bronches.

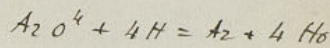
C'est un oxydant énergique. L'oxygène n'a aucune action sur lui, du moins à température ord<sup>re</sup> ou même à température élevée. - La chaleur le décompose difficilement. et sous l'influence des étincelles électriques, il se décompose en oxygène et azote  $Ar_2O^4 = Ar_2 + 4O$ .

La vapeur d'eau agit sur lui en donnant de l'acide azotique, propriété utilisée dans la fabrication de l'acide sulfurique.

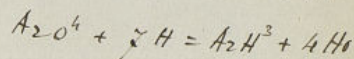


L'bioxyde d'azote au contact de l'air donnera  $Ar_2O^4$ .

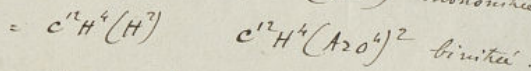
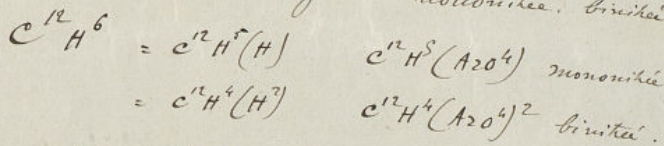
L'hydrogène donnera de l'azote et de l'eau ou de l'ammoniaque et de l'eau suivant les circonstances dans lesquelles on opère



Si: mouve de platine



L'ac. hypozotique peut jouer le rôle de corps simple - Il peut remplacer l'hydrogène dans certaines conditions. C'est ainsi qu'il se substitue à H dans la benzine pour donner de la nitrobenzine. - monomide. binitide.



L'analyse montre que l'acide hypozotique renferme pour 4 volumes  $(Ar_2O^4)$  2 vol. d'azote pour 4 4 d'oxygène condensés en 4 volumes.

## Acide azotique

L'acide azotique existe sous trois états - anhydre  $Ar_2O^5$

Monohydrate  $Ar_2O^5, H_2O$

Quadrhydrate  $Ar_2O^5, 4H_2O$ .

1<sup>o</sup> L'acide azotique anhydre a été découvert par H. S<sup>te</sup> Clair Deville en faisant passer un courant de chlore sur du nitrate d'argent -

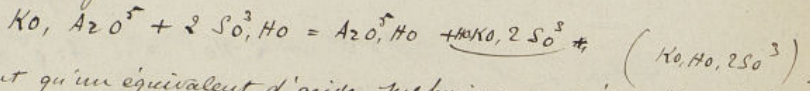
2<sup>o</sup> Il peut s'obtenir en faisant agir avec précaution, de l'acide phosphorique anhydre sur de l'acide azotique monohydrate. -



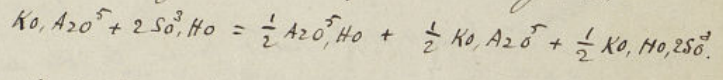
Acide azotique hydraté

L'acide azotique est connu depuis fort longtemps. - Raymond Lulle, d'arabe Jaber - l'ont connu sous le nom d'eau forte et c'est bien souvent sous ce nom qu'il est désigné.

Préparation - On le prépare en chauffant dans une cornue de l'azotate de potasse (1 eq) avec 2 équivalents d'acide sulfurique. L'acide sulfurique se combine à la potasse pour donner de l'acide du sulfate de potasse ou du moins du bisulfate de potasse et l'acide azotique est mis en liberté:-



En n'employant qu'un équivalent d'acide sulfurique, on n'aurait que la moitié de l'acide azotique - et si l'on chauffe avec formation, encore de bisulfate de potasse. Si on veut chauffer fortement et servir de façon à le décomposer en sulfate et acide sulfurique qui réagirait sur l'azotate, on décompose l'acide azotique



Au commencement de la réaction, l'acide azotique produit ne trouvant pas d'eau pour s'hydrater (car l'acide sulfurique retient son eau énergiquement) se décompose en acide hyponitrique et oxygène. ce qui explique la production des vapeurs rutilantes que l'on aperçoit au début.

Cette préparation de laboratoire, se fait en recevant l'acide azotique distillé dans un ballon plongeant dans une terrine remplie d'eau et sur lequel tombe un courant d'eau - on obtient ainsi l'acide fumant.

Dans l'acide l'industrie, on remplace l'azotate de potasse par l'azotate de soude, qui donne un meilleur rendement. La formule de la réaction est NaO, AzO5 + 2 So3, Ho = NaO, Ho, 2 So3 + AzO5, Ho.

Si l'on considère les deux formules, et si on remplace on peut voir que pour 101 de nitrate de potasse, on obtient 63 d'acide azotique. même quantité d'acide azotique est donnée par 85 d'azotate de soude - Ce dernier produit donne un produit impur, car il est mêlé de chlorure, iodure et bromure de sodium: il est cependant employé de préférence au sel de nitre KO, AzO5 - cet azotate de soude se trouve en hautes considérables au Chili - aussi est-il appelé Salpêtre du Chili.

K	par	39
Na	par	23
Az		14
O		8
H		1





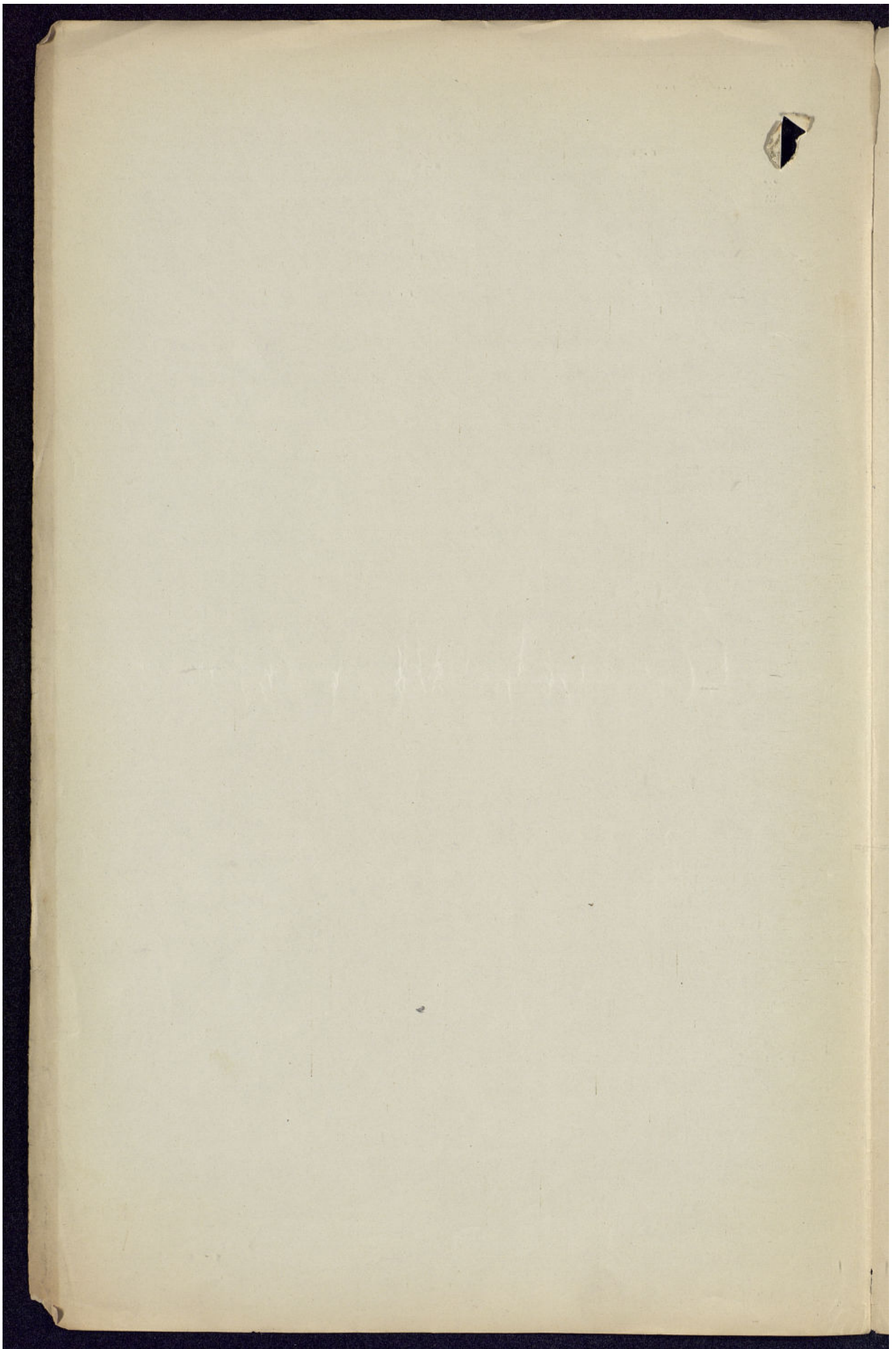
Dans l'industrie, au lieu d'employer de l'acide sulfurique concentré, à 66°, on emploie de l'acide sulfurique à 56° et qu'il sort des chambres de plomb, ce qui fait qu'au lieu d'acide azotique monohydraté, on obtient de l'acide azotique quadrihydraté. L'opération se fait dans des cylindres ou dans des fours. - on introduit le sel de soude et verse l'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir - on le retire, lute l'ouverture avec de l'argile et chauffe - l'acide azotique produit se recueille dans des vases de terre placés au dehors - Les fours donnent un avantage sur les chaudières, cylindres, en plomb. car l'acide sulfurique concentré ne les attaque pas, mais elles le sont par l'acide non concentré.

L'acide azotique contient de l'ac. sulfurique. de l'acide hypoazotique - L'acide hypoazotique est séparé par la méthode de blanchiment - (bain acétique) L'azotate de Pb. donnera  $Pb\ SO_4 + AzO_5.H_2O$ .

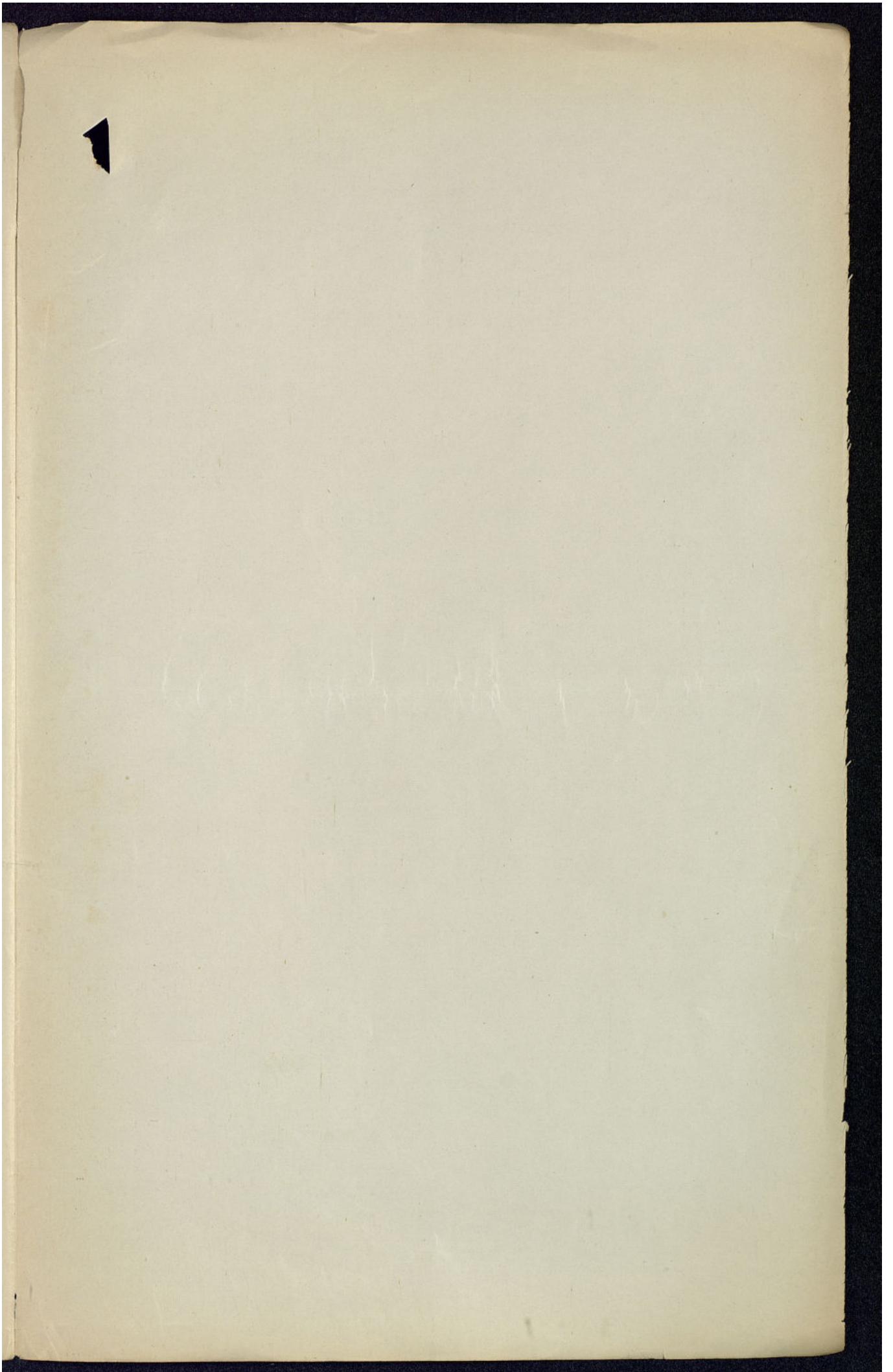
Le temps me manque pour compléter la question - L'acide azotique agit d'autant plus violemment sur ~~les~~ les métalloïdes qu'il est plus concentré - c'est le contraire pour les métaux - Le Pb. plongé dans l'acide azotique concentré donne de l'acide phosphorique réaction brusque - Si l'on emploie de l'acide un peu étendu, la réaction est plus calme - Si l'on plonge du fer dans l'acide concentré, aucune action ne se produit - il devient même inattaquable dans l'acide étendu - (état passif.) Pour qu'il soit attaqué, il faut le toucher avec une lame de platine et alors l'attaque se fait.

A. Sicard

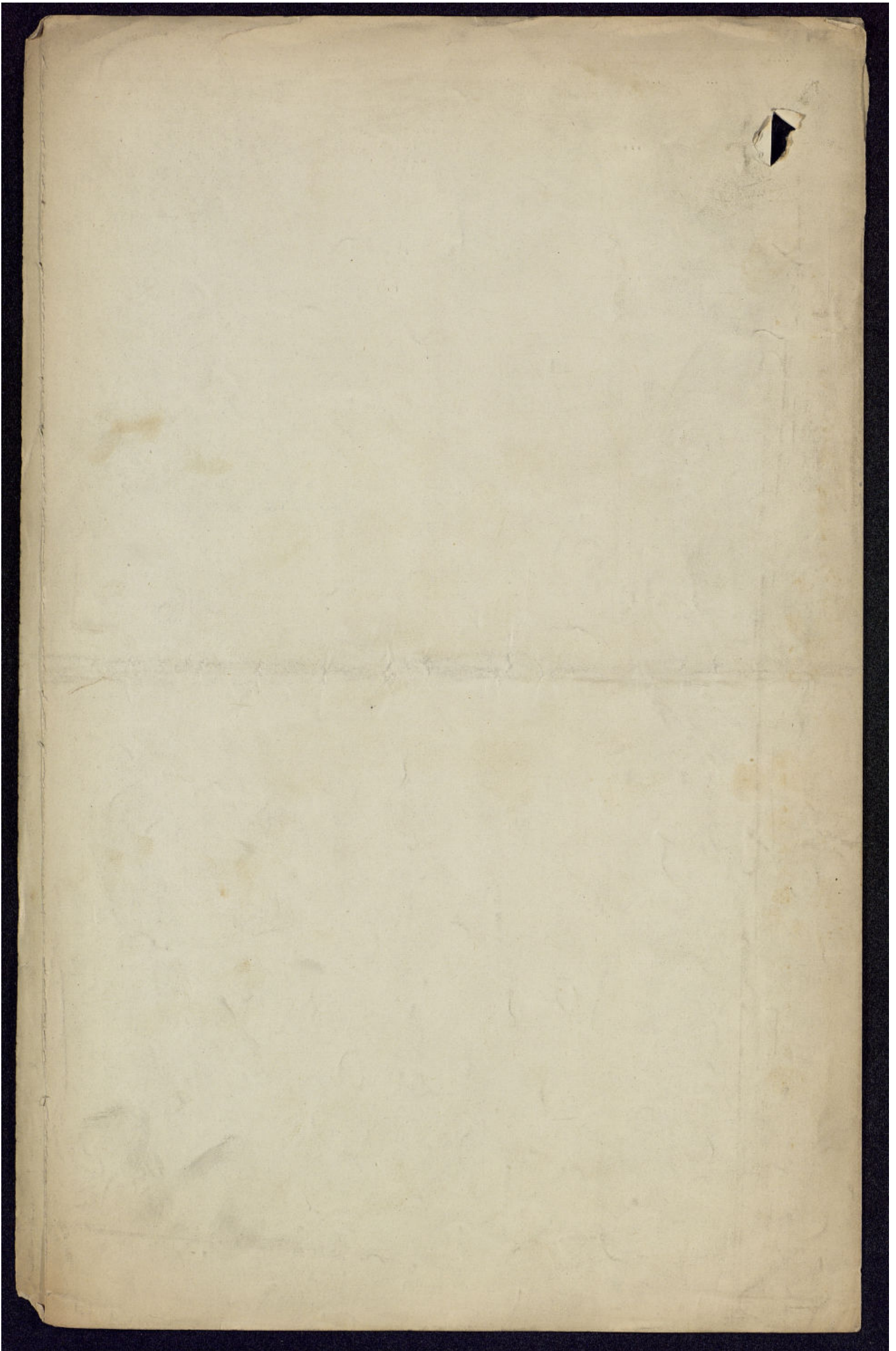














Concours de 1<sup>re</sup> année -

La liqueur acide a donné par l'hydrogène sulfuré  
un précipité jaune clair, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque  
soluble dans  $\text{ArH}^{\text{O}}, \text{CO}^2$ , donnant avec l'appareil de Marsh des tâches  
noires solubles dans  $\text{KO}, \text{ClO}$  - etc -

As.

Liqueur pptait si neutralisée, et  $\text{ArH}^{\text{S}}$ .

ppte noir avec  $\text{ArH}^{\text{S}}$ .

color. rouge avec  $\text{C}^2 \text{ArKS}^2$

ppte bleu avec ferrocyanure

Fe (max.)

Ppte filtré - Liqueur ne donne pas de  
ppte avec  $\text{ArH}^{\text{O}}, \text{CO}^2$  - ni avec oxalate d' $\text{ArH}^3$ .

peut obtenir par agitation phosphate ammo-  
-niaco-magnésien -

Mg

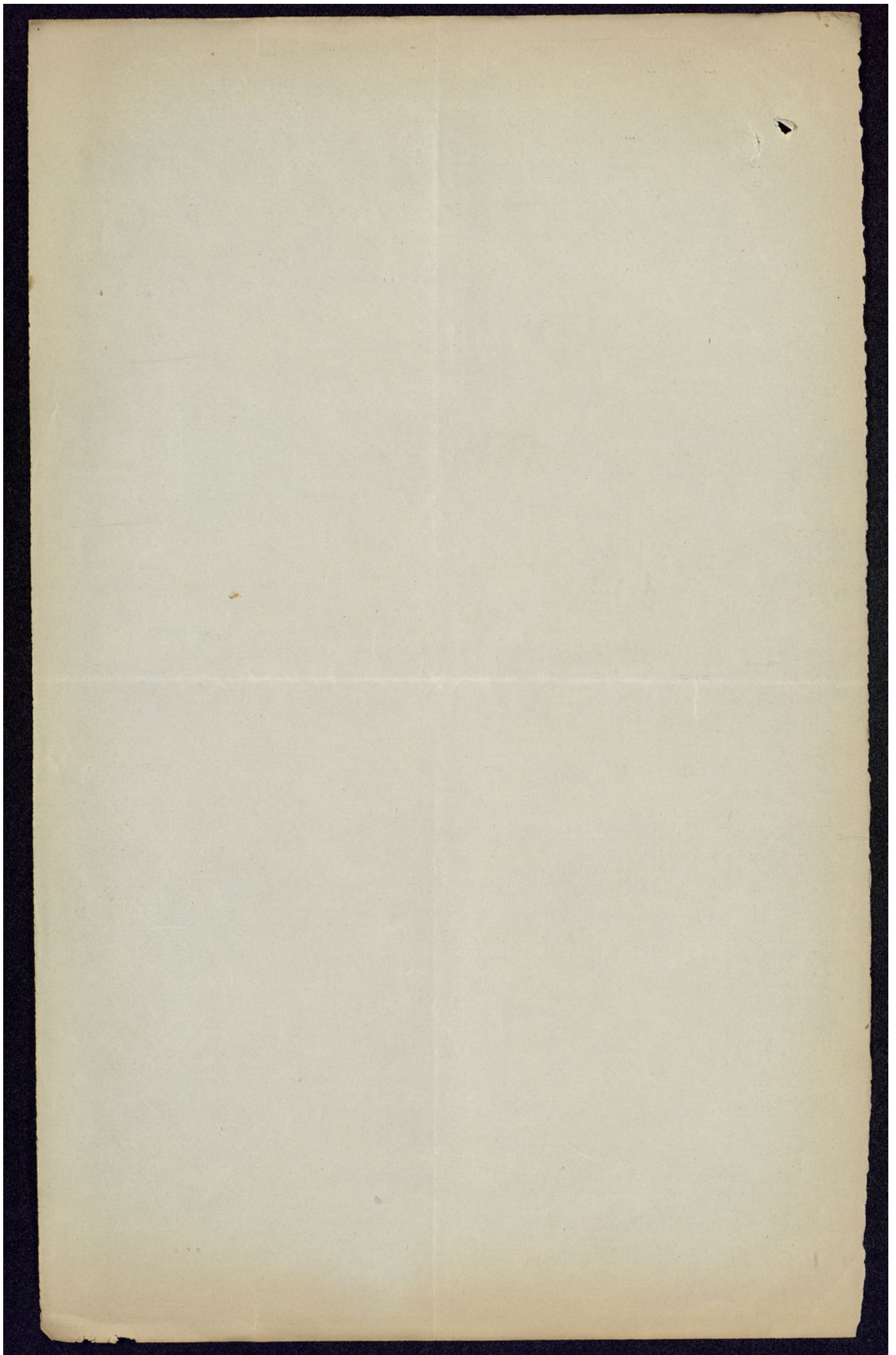
La liqueur traitée par  $\text{NaO}, \text{CO}^2$  filtrée et  
exactement neutralisée donne ppte'

Se<sup>3</sup>

Donne des HCl

J. Vicario







A. Vicario

## Physique



La chaleur latente de fusion ~~est~~ d'un corps est la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner à l'unité de poids de ce corps pour le fondre sans élever sa température -

La chaleur latente de ~~de~~ volatilisation d'un corps est la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner à un corps pris à sa température de fusion pour le volatiliser vaporiser sans élever sa température -

Ces chaleurs latentes se déterminent par la méthode des mélanges. M<sup>r</sup> Desaiis et de la Provostaye ont établi que la chaleur latente de fusion de la glace est  $79^{\circ} \text{ cal}$ .



