

PHYSIQUE-CHIMIE RÉSOLUTION DE PROBLÈMES Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1 à 12.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Lancée le 14 avril 2023, la mission *Juice* (Jupiter Icy Moons Explorer) de l'ESA (European Space Agency) vise à étudier Jupiter et ses lunes glacées Ganymède, Callisto et Europe.

Ce problème va aborder différents thèmes en lien avec la mission *Juice* dans deux parties indépendantes, chacune de ces deux parties étant elle-même divisée en trois sous-parties indépendantes :

Partie A : Les océans sous-glaciaires d'Europe et Ganymède

- A1. Estimation de l'épaisseur de la croûte glacée d'Europe
- A2. Pression hydrostatique dans l'océan de Ganymède
- A3. Étude de la composition de l'océan de Ganymède

Partie B : Les moteurs-fusées de la sonde *Juice*

- B1. Étude du mélange d'ergols utilisé pour la propulsion de la sonde
- B2. Étude de la tuyère du moteur-fusée principal
- B3. Étude de la synthèse de la monométhyldiazine (MMH)

Les données numériques utiles à chaque sous-partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Les océans sous-glaciaires d'Europe et Ganymède

L'objectif principal de la mission *Juice* est de déterminer si des conditions propices à l'émergence de la vie sont présentes sur les lunes joviennes, la présence d'eau liquide étant la première de ces conditions. En 2025, la présence d'eau liquide à l'état stable n'a été attestée que sur un seul corps, la Terre. Cependant, les astrophysiciens soupçonnent fortement qu'Europe, Ganymède et Callisto cachent, sous une épaisse couche de glace, un océan liquide (figure 1). Ces océans sous-glaciaires pourraient contenir plus d'eau que tous les océans de la Terre réunis.

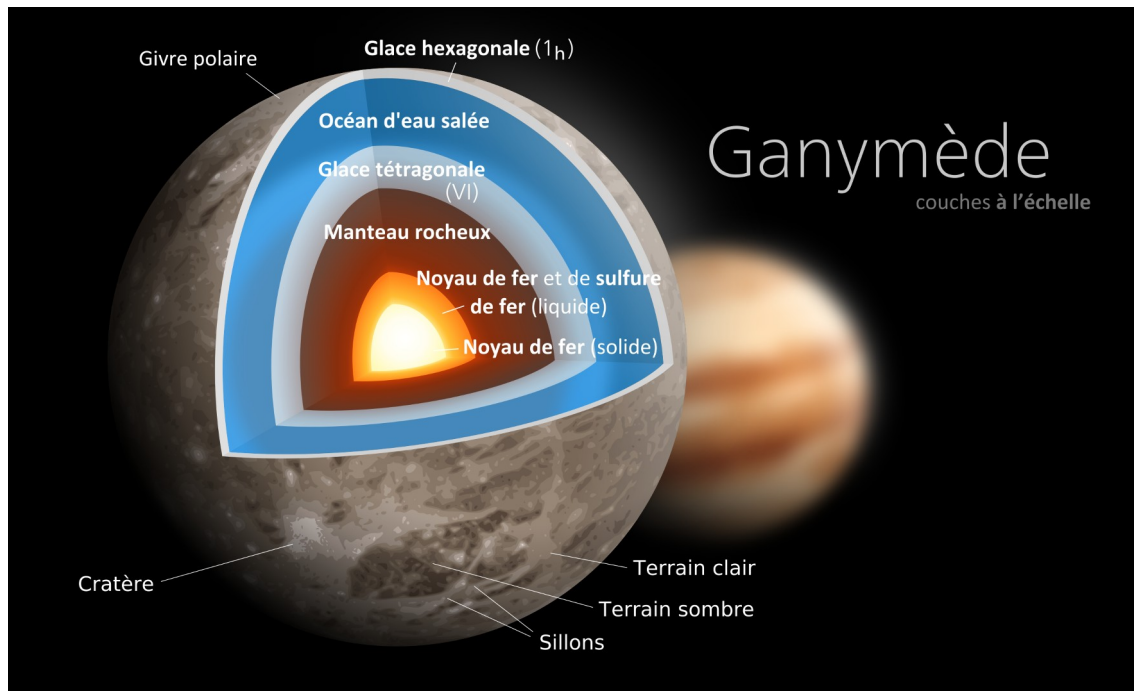


Figure 1 : Représentation artistique en coupe de la structure interne de Ganymède (source : Wikipédia)

Dans cette première partie, on étudie quelques propriétés physiques et chimiques des océans de d'Europe et Ganymède. Les trois sous-parties sont indépendantes.

A1. Estimation de l'épaisseur de la croûte glacée d'Europe

Malgré une température de surface moyenne de -180 °C , il ne fait presque aucun doute qu'Europe possède un océan sous-glaciaire. Sa formation tient à la combinaison de deux facteurs :

- d'une part l'existence de sources d'énergie thermique dans le noyau et le manteau rocheux, produites par friction des roches du manteau sous l'effet de marée et par désintégrations radioactives en provenance des profondeurs du satellite ;
- d'autre part l'isolation thermique assurée par la croûte de glace superficielle dont l'épaisseur est estimée entre **quelques kilomètres et des dizaines de kilomètres** selon les modèles actuels.

Dans cette sous-partie, on étudie un modèle simple de diffusion thermique à travers la croûte glacée d'Europe avec l'objectif de déterminer un ordre de grandeur de son épaisseur. On fait l'hypothèse que les propriétés physiques de l'océan et de la croûte de glace sont celles de l'eau pure.

On donne en figure 2 le diagramme de phases, incomplet, de l'eau.

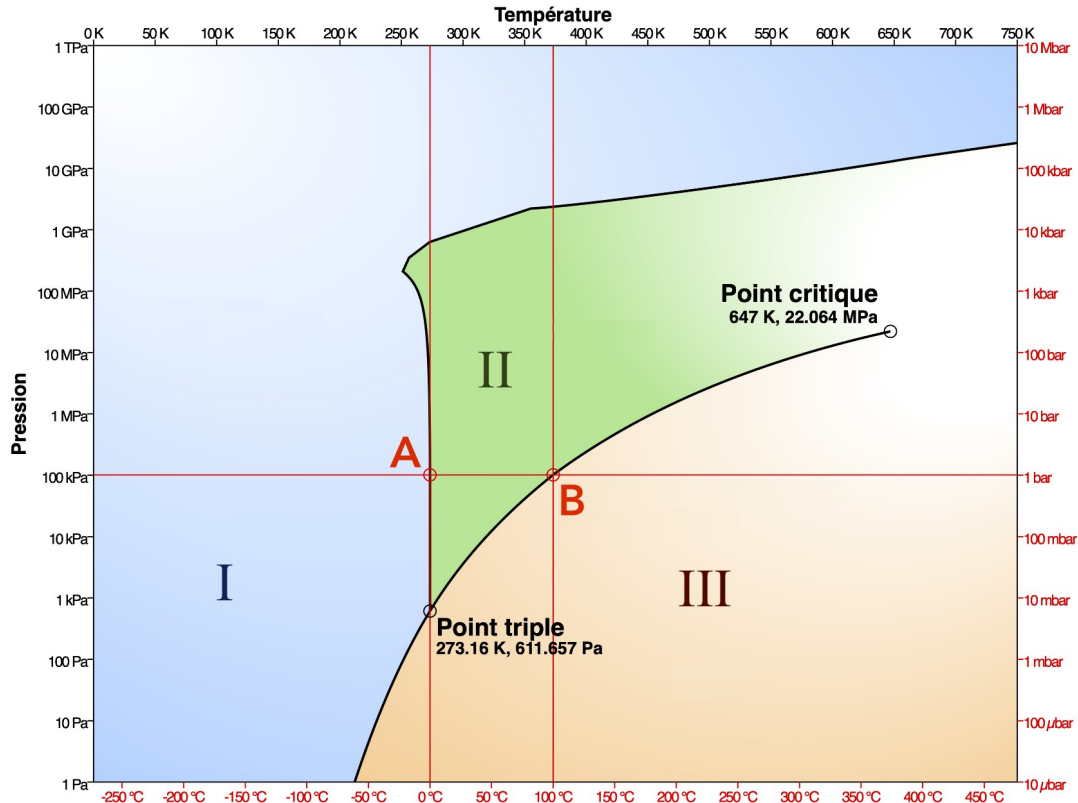


Figure 2 : Diagramme de phases de l'eau
(source : Wikipédia)

A1.1. Donner le nom de l'état physique dans chacun des domaines I, II et III de la figure 2. Préciser à quoi correspondent les points A et B.

A1.2. Justifier la stabilité de l'eau sous forme de glace dans les conditions de température et de pression à la surface d'Europe. Indiquer la température minimale à laquelle on peut espérer retrouver de l'eau sous forme liquide dans son océan sous-glaciaire.

La conduction thermique à travers la croûte de glace est modélisée en coordonnées sphériques (figure 3). On note R son rayon et e son épaisseur. Étant donné que $e \ll R$, la surface S de la croûte de glace est considérée constante égale à $4\pi R^2$.

On suppose qu'un régime stationnaire est établi, de sorte que le profil radial de température $T(r)$, explicitant la dépendance de la température en fonction de la coordonnée radiale, est indépendant du temps.

Au niveau de l'interface eau/glace, où $r = R$, la température est notée T_0 et vaut approximativement 270 K. Au niveau de la surface d'Europe, où $r = R + e$, la température est notée T_1 et vaut approximativement 90 K.

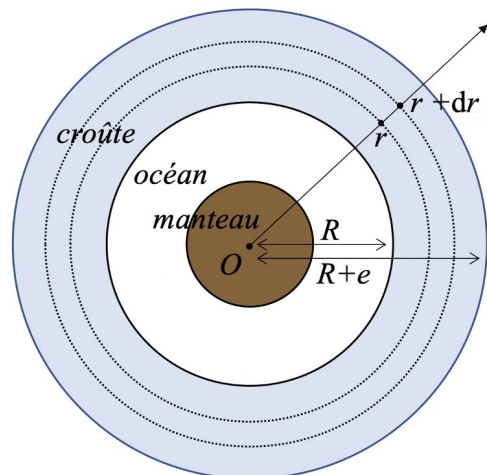


Figure 3 : Géométrie du problème étudié (échelle non respectée)

Le flux thermique à travers la surface S à la coordonnée r , selon l'axe radial (Or), est donné par la loi de Fourier

$$\Phi_{th}(r) = -\lambda S \frac{dT}{dr},$$

où λ est la conductivité thermique de la glace qu'on suppose constante sur toute l'épaisseur de la croûte glacée. Le flux thermique surfacique au niveau de la surface d'Europe, $\Phi_{th}(R+e)/S$, peut être mesuré expérimentalement.

A1.3. Donner les caractéristiques de la conduction comme mode de transfert thermique. Citer les deux autres modes de transfert.

Soit le système constitué du volume de glace compris entre r et $r + dr$ (entre les deux cercles en pointillés de la figure 3). On appelle « amont » le volume de glace situé à une altitude inférieure à r et « aval » celui situé à une altitude supérieure à $r + dr$.

A1.4. Exprimer le transfert thermique $\delta_e Q$ reçu algébriquement par le système depuis l'amont à travers la surface S pendant la durée dt .

A1.5. Exprimer la quantité de chaleur $\delta_s Q$ reçu algébriquement par le système depuis l'aval à travers la surface S pendant la durée dt .

A1.6. Établir un bilan d'énergie thermique en admettant l'absence de source de chaleur interne à la croûte de glace. En déduire que le flux thermique est indépendant de la coordonnée r .

A1.7. Montrer que le profil radial de température a pour expression

$$T(r) = T_0 - \frac{\varphi_{th}}{\lambda}(r - R),$$

où $\varphi_{th} = \Phi_{th}/S$ est le flux thermique surfacique à travers la croûte de glace.

A1.8. En déduire que l'épaisseur de la couche de glace peut s'exprimer par la relation

$$e = \lambda \frac{(T_0 - T_1)}{\varphi_{th}}.$$

A1.9. Calculer e . Commenter le résultat obtenu.

Données utiles à la partie A1 :

Conductivité thermique de la croûte glacée d'Europe¹ : $\lambda = 5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Flux thermique surfacique à la surface d'Europe² : $\varphi_{th} = 50 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$

1 R.E. Thomson, J. R. Delaney, « Evidence for a weakly stratified European ocean sustained by seafloor heat flux » (2001). *Journal of Geophysical Research*. Volume 106, Numéro E6

2 H.J. Melosh *et al.* « The Temperature of Europa's Subsurface Water Ocean » (2004). *Icarus*. Volume 168, Issue 2

A2. Pression hydrostatique dans l'océan de Ganymède

Ganymède est le plus imposant des satellites naturels du Système solaire. Avec un rayon moyen de 2631 km, il est 8 % plus gros que Mercure. Quant à sa masse, estimée à $1,48 \times 10^{23}$ kg, elle est deux fois plus grande que celle de la Lune. La présence d'un océan d'eau liquide sous une croûte de glace d'environ 150 km d'épaisseur est avérée depuis le survol de Ganymède par la sonde Galileo dans les années 90. Sa profondeur, jusqu'au fond marin rocheux, atteindrait 800 km.

Dans cette sous-partie, on exploite la relation fondamentale de la statique des fluides pour estimer la pression de l'eau dans l'océan de Ganymède.

On admet que le référentiel associé à la surface de Ganymède est galiléen. On fait l'approximation que l'intensité du champ de pesanteur ainsi que la masse volumique de l'eau, liquide ou solide, sont indépendantes de la profondeur. On donne ci-dessous la relation permettant de calculer l'intensité du champ de pesanteur g à la surface d'un astre de rayon R et de masse M

$$g = G \frac{M}{R^2} ,$$

où G est la constante universelle de gravitation.

A2.1. Conduire une analyse dimensionnelle pour déterminer l'unité de l'intensité de pesanteur g en fonction des unités de base du système international (SI).

A2.2. Montrer, en explicitant le calcul de g avec les conversions nécessaires, que l'intensité de la pesanteur sur Ganymède est environ 7 fois plus faible que sur Terre.

On considère une tranche parallélépipédique d'océan d'eau liquide de section S et de profondeur H surmontée d'une croûte de glace d'épaisseur e . L'origine du repère est placée de sorte que l'interface eau/glace se situe à l'altitude $z = 0$, l'axe (Oz) étant descendant (orienté vers le bas). La pression de l'atmosphère de Ganymède est prise nulle.

A2.3. Schématiser la situation. Légender le schéma en faisant apparaître les éléments géométriques définis dans le paragraphe précédent. Représenter le poids \vec{P} de la croûte de glace.

A2.4. Exprimer la valeur du poids de la croûte de glace. En déduire que la pression de l'océan à la profondeur $z = 0$ a pour expression $p_0 = \rho g e$.

Dans la situation étudiée, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit

$$\frac{dp}{dz} = +\rho g , \text{ où } p \text{ est la pression à la profondeur } z.$$

A2.5. Justifier le signe utilisé dans la relation fondamentale de la statique des fluides.

A2.6. Établir l'expression de la pression p en fonction de z et des paramètres ρ , g et e .

A2.7. En déduire une estimation de la pression p_{max} qui règne au fond de l'océan de Ganymède. Comparer la valeur obtenue à la pression qu'il règne au fond des océans sur Terre, estimée à 10^3 bar.

Données utiles à la partie A2 :

Masse volumique de l'eau (liquide ou solide) : $\rho = 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Constante universelle de gravitation : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$

Conversion d'unités : 1 bar = 10^5 Pa

A3. Étude de la composition de l'océan de Ganymède

L'étude de cet océan laisse penser qu'il est sommairement modélisable par une solution de sulfate de magnésium (Mg^{2+} ; SO_4^{2-}). La teneur en sulfate de magnésium de l'océan de Ganymède n'est pas connue précisément mais estimée de l'ordre de 10 % en masse (10 g de MgSO_4 pour 100 g de solution).

On se propose dans cette sous-partie d'étudier le dosage d'une telle solution pour en déterminer le pourcentage massique en sulfate de magnésium.

On dispose d'un échantillon de 100 g d'une solution provenant de l'océan de Ganymède. Cette solution est notée S_0 . Dans les conditions de l'analyse menée à la pression de 1,0 bar et à la température de 298 K, la masse volumique ρ de la solution est égale à $1,10 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

On commence par réaliser une dilution par 20 de la solution S_0 pour obtenir une solution notée S_1 .

A3.1. Indiquer la verrerie utilisée pour préparer 100 mL de solution S_1 .

On introduit 10,0 mL de la solution S_1 dans un bécher dans lequel on ajoute 90 mL d'eau distillée. On dose la solution ainsi obtenue notée S_2 à l'aide d'une solution de chlorure de baryum (Ba^{2+} ; 2 Cl^-) de concentration C égale à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le titrage est suivi par conductimétrie. L'équivalence est repérée pour un volume versé de la solution de chlorure de baryum V_e égal à 9,50 mL.

A3.2. Écrire l'équation de la réaction modélisant ce titrage et calculer numériquement la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre K° .

Document 1 : Sondes courantes au laboratoire



A3.3. À l'aide du document 1, indiquer la ou les sonde(s) à utiliser pour réaliser le suivi conductimétrique.

A3.4. Recopier et compléter le tableau suivant en indiquant pour chaque ion si au cours du titrage sa quantité de matière augmente (symbole ↗), diminue (symbole ↘), reste constante (symbole =) ou bien est nulle ou à l'état de traces (symbole 0).

Ion	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl ⁻
Évolution de la quantité de matière avant l'équivalence				
Évolution de la quantité de matière après l'équivalence				

A3.5. Représenter l'allure attendue de la courbe du suivi conductimétrique en négligeant la dilution de la solution contenue dans le bécher au cours du titrage. Repérer le volume équivalent sur la courbe.

A3.6. En expliquant soigneusement la démarche, calculer la concentration en quantité de matière des ions sulfate exprimée en mol·L⁻¹ de l'échantillon S₀.

A3.7. En déduire le pourcentage massique en MgSO₄ dans l'échantillon. Commenter.

Données utiles à la partie A3 :

Atome	Mg	O	S
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	24,3	16,0	32,0

Produit de solubilité de BaSO_{4(s)} : $K_s = 10^{-9,9}$

Ion	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ba ²⁺	Cl ⁻
Conductivité molaire ionique λ° (mS·cm ⁻¹ ·L·mol ⁻¹)	10,6	16,0	12,7	7,6

Partie B : Les moteurs-fusées de la sonde *Juice*

Le voyage de la sonde *Juice* jusqu'à Ganymède est un périple qui durera près de douze ans. Pour atteindre sa destination finale, la sonde peut compter sur l'assistance gravitationnelle de la Terre, de Vénus et de Jupiter mais également sur un ensemble de moteurs-fusées, éléments indispensables aux nombreuses manœuvres programmées (plus de 25).

Le moteur-fusée est un type de moteur à réaction dont le principe de base repose sur l'expulsion d'un fluide dans une certaine direction, ce qui transmet, en vertu de la troisième loi de Newton, une poussée au véhicule dans la direction opposée. Les moteurs de la sonde *Juice* utilisent une combinaison de comburant et de combustible, appelés « ergols », qui sont respectivement du tétraoxyde de diazote (NTO) et de la monométhyldiazine (MMH).

Dans cette deuxième partie, on s'intéresse au stockage, aux propriétés chimiques et à la réaction de combustion des ergols, on étudie ensuite la détente des gaz produits par la combustion dans la tuyère du moteur-fusée de *Juice*, pour conclure par l'étude de la synthèse de la MMH. Les trois sous-parties sont indépendantes.

B1. Étude du mélange d'ergols utilisé pour la propulsion de la sonde

Tous les moteurs utilisent la même combinaison d'ergols hypergoliques (NTO/MMH) qui sont mis sous pression par de l'hélium avant injection dans la chambre de combustion. Les ergols NTO/MMH sont stockés dans deux réservoirs en titane.

Le titane a pour configuration électronique dans son état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$.

B1.1. Donner en le justifiant la position du titane dans la classification périodique. Préciser le nombre de ses électrons de valence et les deux ions monoatomiques usuels du titane.

Les deux molécules utilisées pour la propulsion sont le tétraoxyde de diazote (NTO) de formule N_2O_4 et la monométhyldiazine (MMH) de formule $CH_3-NH-NH_2$.

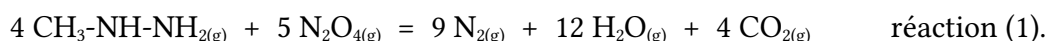
B1.2. Représenter le schéma de Lewis des molécules de NTO et de MMH. On précise que la formule semi-développée du NTO est O_2N-NO_2 .

B1.3. Justifier la géométrie autour des atomes d'azote dans les molécules de NTO et de MMH.

La longueur de la liaison N-N dans la molécule de NTO est de 178 pm tandis qu'elle est de 143 pm dans la molécule de MMH.

B1.4. Proposer une explication pour interpréter cette différence de longueur.

L'équation de la réaction modélisant la combustion est la suivante :



Dans la chambre de combustion la température atteinte est de l'ordre de 3000 °C.

On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

La masse totale d'ergols est de 3650 kg et la proportion des deux ergols stockés dans les réservoirs respecte la stoechiométrie de la réaction (1).

B1.5. Calculer la masse embarquée de chaque ergol.

B1.6. En détaillant la démarche, calculer l'énergie thermique dégagée par la combustion totale des ergols.

Données utiles à la partie B1 :

Espèce chimique	$N_2O_{4(g)}$	$CH_3NHNH_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	11	95	0	- 242	- 394

Atome	H	C	N	O
Numéro atomique	1	6	7	8
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Conversion d'unités : $T(\text{K}) = 273 + T(^{\circ}\text{C})$

B2. Étude de la tuyère du moteur-fusée principal

Une tuyère (figure 4 ci-dessous) est un dispositif sans partie mobile destiné à augmenter la vitesse d'écoulement des gaz produits par la réaction de combustion des ergols.

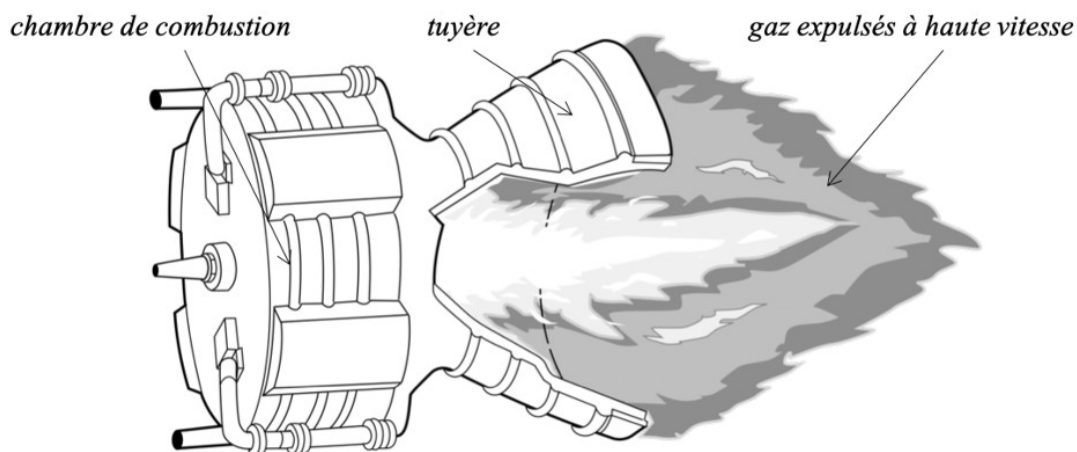


Figure 4 : Schéma d'un moteur-fusée (source : NASA)

On étudie, en régime permanent, la tuyère du moteur-fusée principal de la sonde *Juice*. Le gaz en écoulement est un mélange des produits de la réaction (1) réalisée en amont de la tuyère à une température d'injection de 3385 K. Ce moteur³ produit une poussée de 425 N pour un débit massique de 0,141 kg·s⁻¹.

³ N.M.F Muhalim, S. Krishnan, « Design of Nitrogen-Tetroxide/Monomethyl Hydrazine thruster for upper stage application » (2010)

On assimile le fluide en écoulement à un gaz parfait d'énergie interne

$$U = \frac{nRT}{\gamma - 1},$$

avec n la quantité de matière, T la température et γ une constante dont la valeur dépend de la nature du gaz.

B2.1. Rappeler les hypothèses du modèle du gaz parfait et l'équation d'état des gaz parfait.

B2.2. Exprimer l'enthalpie H d'un gaz parfait en fonction de n , R , T et γ .

B2.3. Définir la capacité thermique à pression constante, puis en déduire que la capacité thermique massique à pression constante d'un gaz parfait a pour expression

$$c_p = \frac{1}{M} \frac{\gamma}{\gamma - 1} R, \text{ avec } M \text{ sa masse molaire.}$$

En entrée de la tuyère, les gaz issus de la combustion sont à une température T_e et introduits à la vitesse c_e . Lors de leur écoulement dans la tuyère, ils se détendent progressivement jusqu'à une température $T_s \ll T_e$ et acquièrent une vitesse $c_s \gg c_e$. L'écoulement étant rapide, on le suppose adiabatique.

Les échanges d'énergie entre la tuyère et le fluide en écoulement sont décrits par le premier principe de la thermodynamique en système ouvert

$$\Delta h + \Delta e_m = w_u + q,$$

où Δ est une variation entre l'entrée et la sortie du dispositif :

- h l'enthalpie massique du fluide ;
- e_m son énergie mécanique massique égale ici à son énergie cinétique massique e_c ;
- w_u le travail utile massique et q le transfert thermique massique tous deux reçus algébriquement par le fluide et échangés avec la tuyère.

B2.4. Justifier que w_u et q sont nuls pour la situation étudiée.

B2.5. Exploiter le premier principe de la thermodynamique en système ouvert pour montrer qu'on peut approcher la vitesse d'éjection des gaz par l'expression

$$c_s = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT_e}{M}}.$$

La valeur de la force de poussée subie par la sonde en réaction à l'expulsion des gaz est le produit du débit massique et de la vitesse d'éjection des gaz.

B2.6. Calculer la poussée exercée par le moteur sur la sonde. Formuler une ou des hypothèses pour expliquer l'éventuel écart observé entre la valeur calculée et celle attendue.

Données utiles à la partie B2 :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pour le mélange gazeux des produits de la combustion NTO/MMH (9 N_2 ; 18 H_2O ; 4 CO_2) :

- Masse molaire : $M = 25,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Coefficient adiabatique : $\gamma = 1,3$

B3. Étude de la synthèse de la monométhyldiazine (MMH)

Une première voie de synthèse de la méthyldiazine (MMH) de formule $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ consiste à faire réagir l'hydrazine $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ avec le chlorométhane en présence d'ions hydroxyde. On parle de méthylation.

B3.1. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

B3.2. Justifier la nature du mécanisme limite de cette réaction, puis écrire le mécanisme.

L'inconvénient de cette voie de synthèse est qu'elle fournit un mélange de plusieurs composés, entre autres deux produits issus d'une seconde méthylation.

B3.3. Donner la formule semi-développée des deux isomères de position de la diméthylhydrazine.

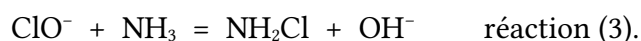
Le procédé Raschig permet de pallier ce problème.

Il consiste à faire réagir la chloramine NH_2Cl avec la méthylamine $\text{NH}_2\text{-CH}_3$ en présence d'ions hydroxyde en milieu aqueux.

L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :



La chloramine NH_2Cl est auparavant obtenue par réaction entre l'ammoniac NH_3 et l'ion hypochlorite ClO^- selon la réaction d'équation-bilan :



B3.4. À l'aide des électronégativités fournies, calculer les nombres d'oxydation des éléments Cl et N présents dans les espèces de la réaction (3). Montrer que c'est une réaction d'oxydoréduction et identifier parmi les réactifs l'oxydant et le réducteur.

Des études ont montré que la chloramine pouvait subir des réactions de substitution nucléophile selon un mécanisme limite de type $\text{S}_{\text{N}}2$.

B3.5. À l'aide des électronégativités fournies, justifier la possibilité d'une substitution nucléophile sur la chloramine NH_2Cl et préciser le site électrophile et le site nucléofuge.

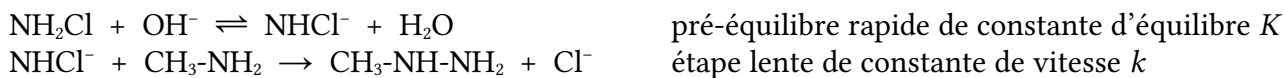
La vitesse de formation de la méthyldiazine par la réaction (2) s'exprime par :

$$v' = k_{\text{SN}2}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{CH}_3\text{-NH}_2],$$

où $k_{\text{SN}2}$ est la constante de vitesse de la réaction (2).

Des études⁴ ont aussi montré que dans les conditions basiques du procédé Raschig un autre mécanisme était en concurrence avec celui de la SN_2 .

Le mécanisme proposé en milieu aqueux est le suivant :



On note v la vitesse de formation de la méthylhydrazine par ce second mécanisme.

L'étude expérimentale a permis d'établir que la vitesse de formation de la méthylhydrazine par l'ensemble des deux mécanismes en concurrence peut s'écrire :

$$v = k_0[NH_2Cl][CH_3-NH_2] \text{ avec } k_0 = a + b/[H_3O^+].$$

B3.6. Montrer que l'existence des deux mécanismes compétitifs est en accord avec l'expression de la vitesse établie expérimentalement. Exprimer les constantes a et b en fonction de c° , k_{SN2} , K , k et K_e , K_e étant la constante d'autoprotolyse de l'eau.

Le procédé Raschig est aussi utilisé pour synthétiser sélectivement les deux isomères de la diméthylhydrazine évoqués à la question **B3.3**. Ces deux isomères peuvent être utilisés eux-aussi comme propergol pour la propulsion de fusées.

B3.7. Montrer par l'écriture des équations de réactions modélisant les transformations en jeu comment il est possible de préparer chacun des deux isomères selon le procédé Raschig.

Données utiles à la partie B3 :

Atome	H	C	N	O	Cl
Numéro atomique	1	6	7	8	17
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,2	2,6	3,0	3,4	3,2

FIN DU SUJET

⁴ M. Ferriol *et al.* « Cinétique de la réaction de formation de la monométhylhydrazine par action de la monochloramine sur la méthylamine » (1982), *Journal de chimie physique*, 79, n°10