

Sujet Lavoisier

Courte histoire de la chimie : vers la découverte de l'atome

" ... Il n'y a pas de science plus remarquable et plus instructive que l'histoire de la chimie."

Justus Liebig (1803-1873)

L'intérêt pour la chimie est intrinsèquement lié à la volonté de l'Homme de comprendre la nature et les propriétés de la matière, plus particulièrement la façon dont celle-ci existe ou se transforme. L'émergence de la chimie comme science permettant de comprendre la constitution de la matière a nécessité un chemin long mais riche. On peut le faire remonter à la découverte du feu et son utilisation pour permettre la transformation de la matière, suivies ensuite par une période longue d'alchimie conclue enfin par la découverte de la loi de la conservation de la matière par Lavoisier. C'est avec la découverte de l'atome par Dalton que s'est ouverte la période de la chimie moderne.

Ce sujet contient trois parties indépendantes. Au sein de chaque partie la plupart des questions sont indépendantes. Les introductions en italique ne sont pas indispensables pour répondre aux questions.

Partie I Matériaux et la chimie avant notre ère

"Il n'y a pas de fumée sans feu"
proverbe

Les fondements de la chimie peuvent être liés à la découverte du feu par l'Homme à l'époque paléolithique. Le feu fut ainsi la première source d'énergie utilisée par l'Homme pour améliorer son quotidien : éclairage, chauffage et la cuisson des aliments.

Plusieurs cultures considéraient que le feu provenait des dieux car les incendies pouvaient avoir pour origine la foudre tombée du ciel. En particulier, les Grecs croyaient que le feu avait été volé de l'Olympe par Prométhée.



Le feu correspond à la réaction d'oxydation d'une substance par le dioxygène de l'air. La composition de l'air fut longtemps inconnue puisqu'elle ne fut déterminée par Lavoisier qu'en 1778. L'air est constitué de plusieurs gaz notamment du dioxygène O_2 , d'un gaz **A** et aussi d'un gaz **B** qui préoccupe beaucoup les climatologues aujourd'hui mais dont les proportions dans l'air sont nettement plus faibles. Ces gaz ne réagissent pas entre eux dans les conditions habituelles de température et de pression mais lorsque la foudre survient dans l'atmosphère la forte décharge d'énergie subséquente permet une transformation entre ces espèces qui produit un nouveau gaz diatomique **C** légèrement plus dense que l'air.

1. Calculer la masse molaire de l'air sachant que sa masse volumique de $1,16 \text{ kg/m}^3$ dans les conditions standard ($p = 1,0 \text{ bar}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$). On précise que la proportion en quantité de matière de dioxygène dans l'air est égale à 20 %. Déterminer les formules moléculaires des composés **A**, **B** et **C**.

2. Donner les schémas de Lewis du dioxygène O₂ et des espèces chimiques A-C.

3. Pourquoi le gaz B n'est pas oxydé par le dioxygène ?

Étudions la combustion du bois modélisé par la cellulose C₆H₁₀O₅ et du foin sec qui sera, quant à lui modélisé, par le composé CH_{1,5}O_{0,9}.

La combustion est une réaction d'oxydation mettant en jeu un combustible X et un comburant (souvent le dioxygène) et qui donne naissance à du dioxyde de carbone gazeux et à de l'eau liquide. Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction :



L'enthalpie standard de combustion de X, notée $\Delta cH^\circ(X)$ correspond à la quantité d'énergie cédée par le système à l'extérieur à température et pression constantes rapportée à une mole de réactif X.

4. Donner les équations des réactions ajustées de la combustion de ces deux matériaux.

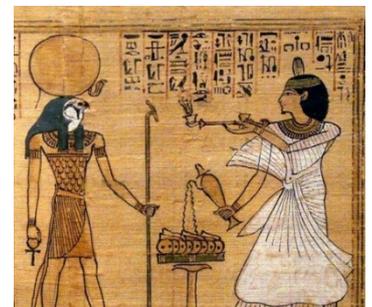
5. La combustion duquel des deux matériaux libère le plus d'énergie par masse de combustible ?
Votre réponse devra être argumentée.

Données : $\Delta cH^\circ(C_6H_{10}O_5) = -1200$ kJ/mol, $\Delta cH^\circ(CH_{1,5}O_{0,9}) = -200$ kJ/mol

6. Calculer la masse de bois nécessaire pour chauffer un espace couvert de 60 m³ d'air de -20°C à 20°C en considérant que 10% de l'énergie dégagée par la combustion est dissipée dans le milieu extérieur. La capacité thermique de l'air sera prise égale à 28,9 J·mol⁻¹·K⁻¹. On considère que la transformation étudiée est monobare.

7. À 140 °C, la cuisson d'un pain est obtenue en 15 minutes tandis qu'à 120°C elle dure 20 minutes. Combien de temps faudrait-il pour cuire le même pain à 100 °C si l'on suppose que les transformations mises en jeu sont de même nature et en particulier on admet que cette réaction admet un ordre ?

La maîtrise du feu a permis de réaliser les premières transformations contrôlées de la matière, notamment la fabrication du verre et de la céramique mais également celle d'alliages métalliques. Ces transformations ont été développées simultanément dans différentes régions du monde : Egypte, Mésopotamie, Chine, l'Amérique du Sud. La chimie comme science de la matière et de ses transformations est ainsi née en Egypte en 4000 av J.-C. Considérée par les égyptiens comme une science sacrée, la chimie était entièrement accaparée par les prêtres qui gardaient secrètes leurs découvertes. Ainsi les connaissances en chimie ne diffusaient guère à cette période.



Le verre et la céramique sont principalement composés de sable (silice SiO_2) qui traité à haute température permet l'obtention de substances diverses présentant de magnifiques couleurs. On trouve pour formules moléculaires de certains verres $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_x$ et ou encore $\text{Na}_4\text{MgSi}_6\text{B}_2\text{O}_y$.

8. Déterminer les valeurs de x et de y.

La métallurgie put être développée à l'époque préhistorique (fin du néolithique) grâce à la maîtrise du feu. Sept métaux purs purent ainsi être obtenus, Au, Ag, Fe et les métaux **D**, **E**, **F** et **G**. Parmi eux certains donnèrent leur nom à des périodes historiques.

Le métal **D** diffère beaucoup des autres métaux du fait de son état physique inhabituel. Le métal **E** fut utilisé pour de nombreuses applications. En fait, l'un des plus anciens artefacts en **E** connu, qui aurait 5 820 ans, est une statue trouvée dans le temple d'Osiris sur le site d'Abydos. Les Romains utilisaient ce métal pour fabriquer des conduites d'eau et comme revêtement dans les bains. Malheureusement à cause de cela, sa toxicité réduisit l'espérance de vie des Romains. Dans la deuxième partie ce métal interviendra à nouveau dans une recette alchimique.

La découverte du métal **F** fut cruciale car c'est le matériau qui permit la conception des premiers outils et des premières armes. Un pendentif en **F** qui daterait d'environ 8700 av. J.-C. a été découvert dans le nord de l'Irak. Toute une période archéologique porte le nom de ce métal.

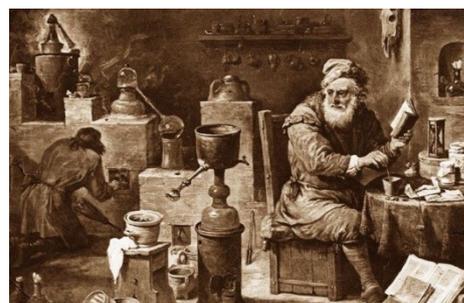
Le métal **G** fut découvert vers 2100 av. J.-C. et fut utilisé comme produit de polissage pour prévenir la corrosion. Un alliage de très grande importance est composé des métaux **F** et **G**. Cet alliage est celui qui compose les médailles obtenues par le participant ayant terminé troisième à une olympiade.

9. Déterminer les symboles des quatre métaux **D**, **E**, **F** et **G** sachant que parmi les sept métaux listés précédemment trois de ces métaux appartiennent à la même colonne et trois de ces métaux appartiennent à la même période.

Partie II Période alchimique

"*Mare tingerem, si mercuris esset*"
Raymundus Lulle (1232-1315)

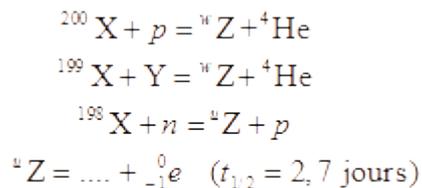
Toutefois malgré les secrets bien gardés autour des recettes et protocoles de chimie, certaines connaissances arrivèrent à filtrer au-delà des frontières de l'Égypte. Elles gagnèrent l'Europe par Byzance et plus tard par l'Espagne au VIII^{ème} siècle. Ainsi, l'arrivée en Europe de ces nouvelles connaissances favorisèrent l'évolution de la chimie. Durant cette période la chimie était connue sous le nom d'«alchimie» qui désigna par la suite toute une époque, dans l'histoire de la chimie (du III^{ème} -XVII^{ème} siècle).



Les recherches des alchimistes avaient pour but de réaliser leur rêve **fallacieux** : l'obtention de la « pierre philosophale » capable de transmuter les métaux en un autre métal précieux.

1. Quel métal souhaitaient obtenir les alchimistes ?

Ce métal peut en réalité être obtenu à partir d'autres métaux, mais par le biais de réactions nucléaires qu'il n'était pas possible de mettre en œuvre dans la période alchimique :



où p est le proton $p = {}_1^1p$, n est le neutron $n = {}_0^1n$ et « ... » est un noyau inconnu. Le noyau X correspond à l'atome de métal **D**.

En radiochimie les noyaux avec le même nombre de protons sont appelés isotopes, ceux avec le même nombre de neutrons sont appelés isobares et ceux avec le même nombre de masse sont appelés isotones.

2. Identifier les noyaux **X**, **Y** et **Z** du schéma et indiquer les composés qui sont éventuellement isotopes, isobares et isotones.

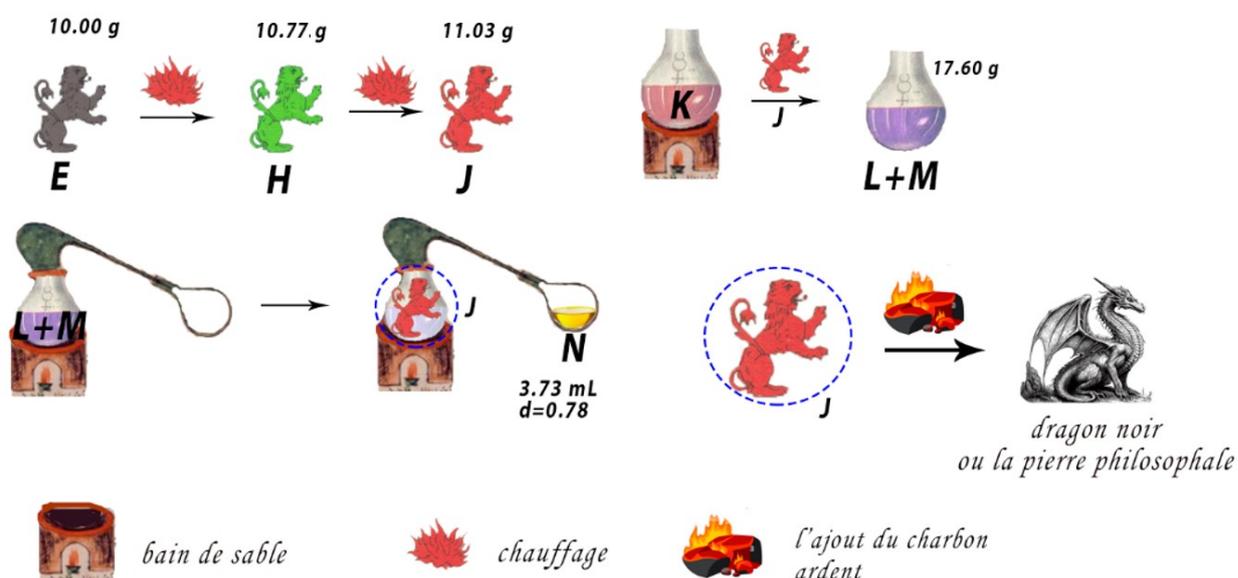
Le temps de demi-vie de l'isotope ${}^{w+1}\text{Z}$ est de 2.7 jours. Imaginons que 2024 kg de ces noyaux ont été produits en 1224.

3. Quelle est la constante de vitesse de la décomposition de ${}^{w+1}\text{Z}$? Est-ce qu'il reste aujourd'hui au moins un seul atome (isotope) à l'issue de cette synthèse ?

Dans le but de fabriquer la pierre philosophale, les alchimistes découvrirent un grand nombre de corps nouveaux (principalement des sels) et ils élaborèrent des méthodes fondamentales de purification.

Les alchimistes protégeaient hélas jalousement les résultats de leurs travaux et ainsi une partie importante de leur patrimoine scientifique fut perdue. Une des façons courantes de cacher leurs recettes fut l'utilisation du symbolisme pour les chiffrer. Prenons par exemple l'un des protocoles de fabrication de la pierre philosophale rédigé par l'alchimiste espagnol Raymundus Lulle. Ce protocole fut déchiffré par le chimiste Dumas en 1837 :

« Pour la **pierre philosophale**, prends, mon fils, le **lion noir (le métal E)**, et chauffe-le jusqu'à ce qu'il se transforme en **lion vert (H)**. Après cela, chauffe-le plus fort et elle se transformera en **lion rouge (J)**. Met ce **lion rouge (J)** dans un bain de sable avec de **l'alcool de raisin aigre (acide organique K)**, évapore le liquide et le **lion rouge (J)** se transformera en **une substance (L+ M)** ressemblant à de la gomme qui peut être coupée avec un couteau. Mets **cette substance (L+M)** dans une cornue enduite d'argile et distille-le lentement. Collecte séparément les liquides de natures différentes qui apparaîtront au cours de ce processus. Tu obtiendras **des mucosités insipides, de l'alcool (un composé organique N qui, en réalité, n'est pas un alcool) et des gouttes rouges** (mélange complexe des composés organiques qui ont la capacité de réduire l'or et ses composés). Mets dedans le **charbon ardent et les ombres cimmériennes (traces du métal E avec le charbon)** couvriront la cornue de leur voile sombre, et tu y trouveras **un vrai dragon noir (E dans l'état dispersée)**, car il dévore sa propre queue. Ce **dragon noir** est la **pierre philosophale** et les **gouttes rouges** sont l'élixir de la vie. (Dumas, 1837, p. 100).



À partir de 10,00 g de lion noir, on obtient 10,77 g de lion vert (oxyde métallique) et, par la suite 11,03 g de lion rouge (oxyde métallique) qui donne à son tour 17,60 g de la substance (L+M). Les composés **L** et **M** contiennent le même anion mais le cation du métal **E** est à des degrés d'oxydation différents (pourtant cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction). **L** et **M** se forment dans le rapport 2:1 en quantités de matière. L'alcool de raisin aigre (**K**) est un acide organique bien connu dont le spectre de RMN ¹H présente deux signaux d'intensité relative 1:3 (rapport des aires

d'intégration) . Le composé organique **N** (de masse molaire égale à 58 g/mol) présente un spectre de RMN ^1H qui ne contient qu'un seul signal et dont l'un des atomes de carbone n'est lié à aucun atome d'hydrogène. Pendant la formation de **N** on observe également le dégagement du gaz **B** qui est aussi formé dans *les ombres cimmériennes*. Le contenu solide avant l'ajout de charbon est identique au lion rouge. Les gouttes rouges sont constituées d'un produit organique qui se forme en même temps que le composé **N**, mais on les néglige ici et on considère ainsi seulement la formation de **N** dont le volume obtenu est égal à 3,73 mL ($d = 0,78$).

On supposera que toutes les transformations étudiées sont totales.

4. Retrouver les formules des composés inconnus **B**, **E**, **H**, **J-N**. Si vous avez déjà identifié les composés **B** et **E** dans la partie précédente il est inutile de rappeler leur structure ici.

5. Donner les équations ajustées des transformations décrites dans le protocole.

Partie III Vers la chimie moderne

" Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme "
Antoine Lavoisier (1743-1794)

La réforme complète de l'alchimie date de la première moitié du XVI^{ème} siècle. Cet évènement a eu pour cause les modifications sociales survenues dans plusieurs grands pays européens. En effet, l'extension des forces productrices ont dépassé le cadre de la féodalité et renforcé le rôle de la bourgeoisie qui avait intérêt à utiliser tous les moyens pour accroître la production et faciliter le commerce. La nécessité d'un vaste échange d'expérience est alors apparue en Europe. De plus, de tels échanges ont devenus possibles grâce aux progrès de l'imprimerie (en 1450). La base expérimentale de la chimie dépassait alors cependant la base théorique qui restait encore à son niveau très basique.

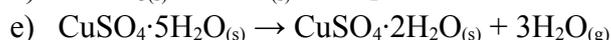
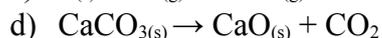
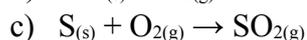
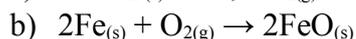
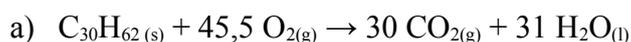


Après la réorientation de la chimie de la pierre philosophale vers la médecine (Paracels) et la métallurgie (Agricola), et après l'apparition du livre de Robert Boyle « le chimiste sceptique » qui critiquait l'alchimie et son objectif sans proposer une nouvelle

théorie à la place, la première théorie chimique fut publiée dans « Phlogistique » par Georg Stahl (1659-1734).

Le phlogistique est une forme de feu contenu dans la matière et qui s'en échappe lors des combustions. De ce fait, plus un corps contient de phlogistique, mieux il brûlera. Le charbon, par exemple est, considéré comme du phlogistique pratiquement pur. Le charbon brûle et brille en diminuant sa masse. Ainsi il dégage le phlogistique sous forme de feu rouge. La difficulté relative à cette définition du phlogistique est que dans une partie des transformations étudiées le phlogistique a une masse négative.

1. Pour les transformations suivantes indiquer les cas où le phlogistique est négatif :



Indiquer la (les) lettre(s) :

En découvrant la nature de l'air Antoine Lavoisier (qui démontra qu'il contient 20 % en quantité de matière d'un gaz combustible) conceptualisa la loi fondamentale de la chimie : la loi de la conservation de la masse. Dans sa démonstration Lavoisier prit des masses différentes d'un même élément non-métallique **R** dans des volumes fermés identiques. Après sa combustion l'élément **R** fut transformé en un solide blanc (**Q**) et sa masse fut mesurée. Les résultats des expériences sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Masse R, g	10,2	7,5	5,4	4,4	2,8
Masse Q, g	14,5	11,8	9,7	8,7	6,4

2. Déterminer les formules de l'élément **R** et du produit d'oxydation **Q**.

3. Déterminer le volume utilisé dans l'expérience si on suppose que la pression dans l'enceinte (volume fermé) vaut 1,0 bar et que la température est égale à 298 K.

4. Quelle est la variation de pression dans la deuxième manipulation ?

En 1803 Dalton (1766-1844) introduisit la notion de masse des éléments laquelle fut établie en se basant sur la comparaison avec la masse de l'élément le plus léger : l'hydrogène. Cette masse fut prise égale à 1 (comme aujourd'hui) et c'est à partir de cette valeur que les autres masses furent calculées. À l'époque la notion de valence (le nombre des liaisons formées par un atome) était inconnue c'est pourquoi les chimistes formulèrent l'hypothèse que les composés réagissaient dans les proportions stœchiométriques et que les produits formés étaient binaires avec une quantité égale des deux éléments. On représente ci-contre un extrait du livre de Dalton fournissant les masses des éléments relatives à leur valence.

Dalton a étudié la réaction de l'hydrogène (qui a la masse atomique 1) avec le soufre. D'après cette expérience il a retrouvé la masse de ce dernier comme 13.

ELEMENTS	
Hydrogen 1	Strontian 46
Azote 5	Barytes 68
Carbon 5	Iron 50
Oxygen 7	Zinc 56
Phosphorus 9	Copper 56
Sulphur 13	Lead 90
Magnesia 20	Silver 190
Lime 24	Gold 190
Soda 28	Platina 190
Potash 42	Mercury 167

5. Sachant que dans cette manipulation c'est le sulfure d'hydrogène H_2S se forme, calculer l'erreur de définition de la masse du soufre déterminée par Dalton.

6. Quel élément a le nom « Lime » sachant que c'est un métal et que sa masse atomique a été surestimée par Dalton de 20,0%?

