

TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

1- Définition

On appelle transformation chimique, le passage d'un système chimique d'un état initial à un état final avec transformation des espèces chimiques.

Par exemple, la corrosion du fer dans le dioxygène de l'air transforme le fer en rouille (oxyde de fer):

- Etat initial: fer Fe et dioxygène O_2 .
- Etat final: oxyde de fer Fe_2O_3

Les transformations peuvent être totales ou non.

Dans l'exemple précédent, comme les transformations sont réalisées dans le dioxygène de l'air, il restera du dioxygène.

2- Modélisation d'une transformation chimique

Les espèces qui sont présentes dans l'état initial sont appelées réactifs et leur quantité de matière diminue au cours de la transformation chimique.

Les espèces qui apparaissent dans l'état final sont appelées produits et leur quantité de matière augmente au cours de la transformation chimique.

Lorsque la quantité de matière d'une espèce n'évolue pas (ne change pas) au cours d'une transformation chimique, alors c'est une espèce spectatrice. On ne note pas dans les équations chimiques les espèces spectatrices.

On modélise la transformation chimique par une réaction chimique qui sera associée à une équation chimique (ou équation-bilan). Pour écrire une équation chimique, on place une flèche horizontale vers la droite, les réactifs sont placés à gauche de la flèche et les produits à droite de la flèche:

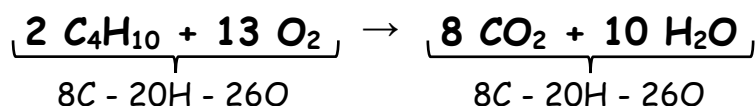
Réactifs → Produits

Par exemple, le butane qui est un gaz, brûle dans le dioxygène de l'air et se transforme en dioxyde de carbone et eau:

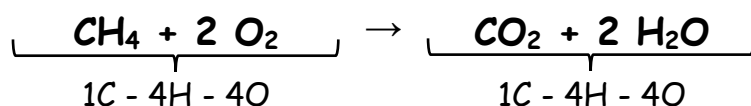
Butane + Dioxygène → Dioxyde de Carbone + Eau

Au cours d'une transformation chimique, les éléments chimiques (le nombre d'atomes) et la charge électrique se conservent. Pour écrire une équation chimique en écriture symbolique, il est donc nécessaire d'ajuster les nombres devant les formules chimiques. Ces nombres sont appelés nombres stœchiométriques. On dit que l'on équilibre l'équation chimique.

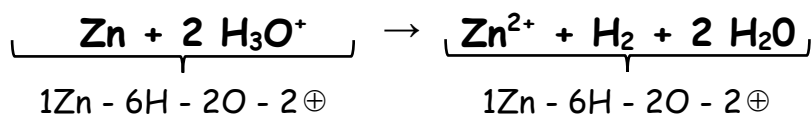
Exemple 1 - Le butane de formule C_4H_{10} , brûle dans le dioxygène de formule O_2 et se transforme en dioxyde de carbone de formule CO_2 et en eau H_2O :



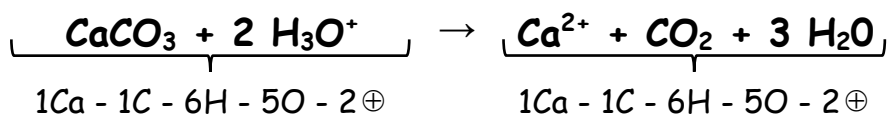
Exemple 2 - La combustion du méthane CH_4 dans le dioxygène O_2 produit du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O :



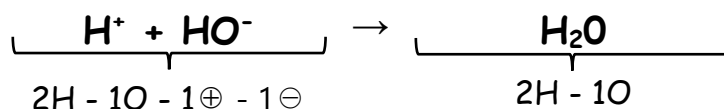
Exemple 3 - La corrosion du zinc de formule Zn par un acide contenant des ion oxonium de formule H_3O^+ produit des ions zinc Zn^{2+} , du dihydrogène H_2 et de l'eau H_2O :



Exemple 4 - L'action d'un acide contenant des ion oxonium de formule H_3O^+ sur le calcaire de formule $CaCO_3$ produit des ions calcium Ca^{2+} , du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O :



Exemple 5 - L'action de l'acide chlorhydrique de formule $H^+ + Cl^-$ sur l'hydroxyde de sodium de formule $Na^+ + HO^-$ produit de l'eau H_2O :



On notera que les espèces Cl^- et Na^+ sont des espèces spectatrices et n'apparaissent donc pas dans l'écriture de la réaction.

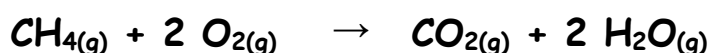
3- Bilan de matière et réactif limitant

Le bilan de matière consiste à faire l'inventaire de toutes les espèces présentes à l'état final (après la transformation chimique) et à donner les quantités de matière de chacune.

Lorsque, au cours d'une transformation chimique, un des réactifs est entièrement consommé, on l'appelle le réactif limitant.

Si tous les réactifs sont entièrement consommés, on dit alors que le mélange est en proportion stœchiométrique.

Considérons l'équation-bilan de la combustion du méthane.

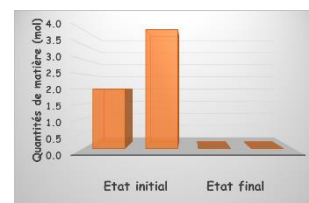


Plusieurs cas peuvent se produire suivant les quantités respectives de butane $n(\text{C}_4\text{H}_{10})$ et de dioxygène $n(\text{O}_2)$.



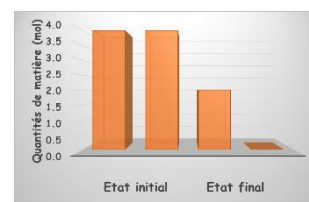
Le mélange est dans des proportions stœchiométriques, c'est à dire c'est à dire les quantités de butane C_4H_{10} et de dioxygène O_2 sont identiques.

$$\frac{n(\text{CH}_4)}{1} = \frac{n(\text{O}_2)}{2}$$



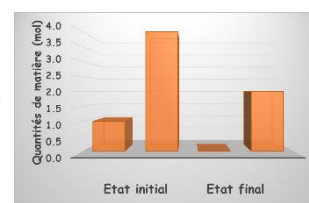
$$\frac{n(\text{CH}_4)}{1} > \frac{n(\text{O}_2)}{2}$$

Le dioxygène O_2 est le réactif limitant et le butane C_4H_{10} le réactif en excès.



$$\frac{n(\text{CH}_4)}{1} < \frac{n(\text{O}_2)}{2}$$

Le butane C_4H_{10} est le réactif limitant et le dioxygène O_2 le réactif en excès.

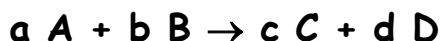


Méthode: Pour rechercher le réactif limitant d'une réaction dont on connaît l'équation de réaction équilibrée, il faut:

- Calculer le nombre de moles de chaque réactif présent au début de la réaction.
- Diviser ce nombre de mole par le coefficient stœchiométrique correspondant au réactif.
- Le réactif ayant le plus petit rapport sera le réactif limitant la réaction, les autres seront en excès.

Une fois le réactif limitant déterminé, c'est à dire le plus petit rapport trouvé, on peut en déduire les quantités de matière des produits.

Considérons l'équation de la réaction chimique suivante:



où A et B sont les réactifs, C et D les produits et a, b, c et d les coefficients stœchiométriques.

On notera $n(A)_i$, $n(B)_i$, $n(C)_i$ et $n(D)_i$ les quantités de matière initiales et $n(A)_f$, $n(B)_f$, $n(C)_f$ et $n(D)_f$ les quantités de matière finales.

Le réactif limitant correspondra au plus petit rapport entre $\frac{n(A)_i}{a}$ et $\frac{n(B)_i}{b}$.

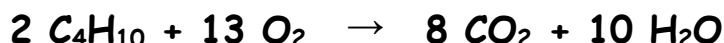
Appelons X la plus petite valeur de ces deux rapports.

Nous aurons alors à la fin de la réaction:

$$n(A)_f = n(A)_i - a.X \quad n(B)_f = n(B)_i - b.X \quad n(C)_f = c.X \quad n(D)_f = d.X$$

Remarque: La valeur de X s'appelle valeur d'avancement de la réaction.

Exemple: On a une réaction de combustion entre le butane C_4H_{10} et le dioxygène O_2 , dont l'équation de réaction est:



Supposons qu'initialement on ait $n(C_4H_{10})_i = 0,42$ mol de butane et $n(O_2)_i = 1,30$ mol de dioxygène.

Pour rechercher le réactif limitant on utilise la méthode précédente:

$$\text{Pour le butane: } \frac{n(C_4H_{10})_i}{2} = \frac{0,42}{2} = 0,21 \text{ mol}$$

$$\text{Pour le dioxygène: } \frac{n(O_2)_i}{13} = \frac{1,30}{13} = 0,10 \text{ mol}$$

Le rapport le plus petit est celui correspondant au dioxygène. Donc le réactif limitant est le dioxygène.

Nous aurons alors: $X = 0,10$ mol.

A la fin de la réaction les quantités de matière finales seront donc:

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10})_f = n(\text{C}_4\text{H}_{10})_i - 2 \times X = 0,42 - 2 \times 0,10 = 0,22 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2)_f = n(\text{O}_2)_i - 13 \times X = 1,30 - 13 \times 0,10 = 0,00 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2)_f = 8 \times X = 8 \times 0,10 = 0,80 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O})_f = 10 \times X = 10 \times 0,10 = 1,00 \text{ mol}$$

4- Transformations endothermiques et exothermiques

Les transformations chimiques nécessitant un apport d'énergie donc un transfert thermique positif ($Q > 0$) sont dites endothermiques (la température du milieu extérieur diminue).

Les transformations chimiques cédant de l'énergie donc ayant un transfert thermique négatif ($Q < 0$) sont dites exothermiques (la température du milieu extérieur augmente).

4.1- Les réactions exothermiques

Les réactions exothermiques sont des réactions qui dégagent de l'énergie, augmentant ainsi le degré énergétique de leur milieu. Cela peut être perceptible par une augmentation de température ou dégagement de lumière.

Lorsqu'une réaction chimique dégage de la chaleur dans un milieu, la température de ce milieu augmente. La température finale est donc plus élevée que la température initiale.

Par exemple la réaction exothermique de synthèse de l'ammoniac (NH_3) s'écrit:

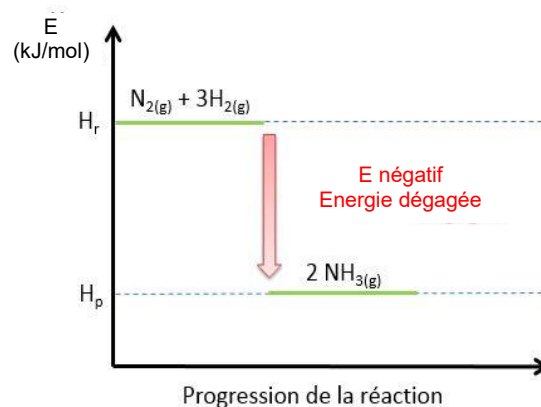


On peut également écrire cette réaction en écrivant l'énergie à l'extérieur de l'équation chimique. Toutefois, la variation d'énergie est par convention précédée du signe négatif (-). Le signe négatif indique qu'il y a une perte d'énergie.



Le graphique ci-contre illustre cette réaction exothermique, car l'énergie des produits est à un niveau plus bas que celle des réactifs.

Il existe plusieurs exemples de réactions exothermiques en chimie. La majorité des combustions, lentes ou rapides, et les réactions de neutralisation sont des réactions exothermiques.



4.2- Les réactions endothermiques

Les réactions endothermiques sont des réactions qui, en absorbant de l'énergie, abaissent le degré énergétique du milieu. Cela peut être perceptible par une baisse de température dans le milieu.

Lorsqu'une réaction chimique absorbe de la chaleur dans un milieu, la température de ce milieu diminue. La température finale est donc moins élevée que la température initiale. C'est donc le milieu environnant qui est responsable de ce transfert d'énergie.

Par exemple la réaction endothermique de la décomposition de l'ammoniac (NH_3) s'écrit :

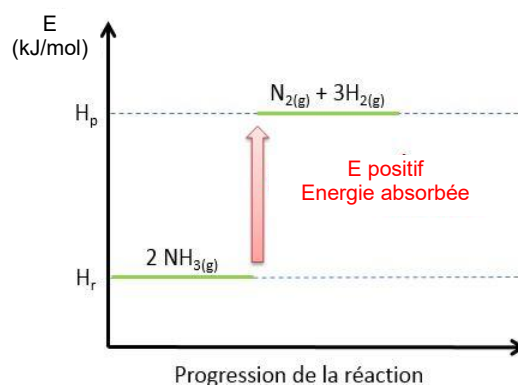


On peut également écrire cette réaction en écrivant l'énergie à l'extérieur de l'équation chimique. La variation d'énergie E est par convention précédée du signe positif (+), signe qui indique qu'il y a un gain d'énergie.



Le graphique ci-contre illustre cette réaction endothermique, car l'énergie des réactifs est à un niveau plus bas que celle des produits.

Il existe plusieurs exemples de réactions endothermiques, notamment la majorité des décompositions chimiques, que ce soit par l'apport de la chaleur, de la lumière ou de l'électricité (électrolyse).



5- Synthèse d'une espèce chimique présente dans la nature

5.1- Espèces naturelle et de synthèse

La synthèse d'une espèce chimique consiste à la fabriquer à partir d'autres espèces

On distingue les espèces chimiques naturelles qui sont issues de la nature et les espèces chimiques synthétiques qui sont fabriquées au laboratoire.

Remarque: Il n'y a aucune différence entre une espèce chimique naturelle et une espèce chimique synthétique.

5.2- Synthèse chimique

La synthèse chimique est la fabrication d'une espèce chimique au laboratoire.

La synthèse d'une espèce chimique au laboratoire s'effectue en plusieurs étapes.



Etape 1: Le prélèvement des réactifs

Avant de prélever les réactifs il faut rechercher les pictogrammes de danger et les consignes de sécurité associées.

Les réactifs peuvent se présenter sous plusieurs formes:

- Solides: On pèse alors une masse m avec une balance.
- Liquides: On mesure alors un volume V avec une éprouvette graduée ou une pipette jaugée. Parfois on pourra mesurer une masse.



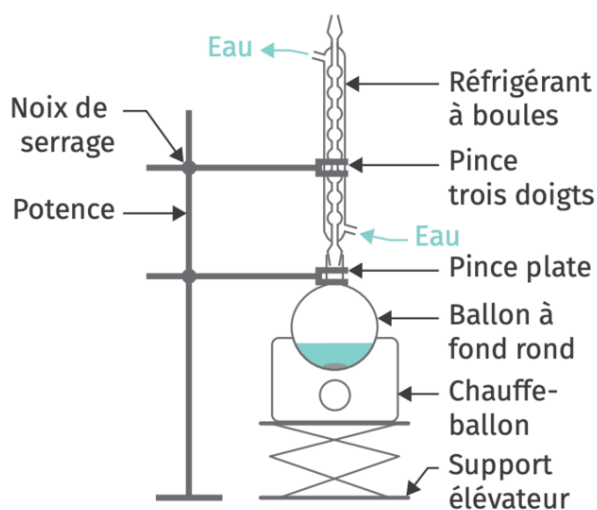
Etape 2: La transformation chimique

Le produit est formé au cours de l'étape de transformation chimique.

Pour réaliser une synthèse, on utilise très souvent un chauffage à reflux.

Le réfrigérant à eau permet de liquéfier les gaz qui s'échappent du ballon: ils retombent alors dans le ballon.

Le montage à reflux permet donc d'éviter les pertes de matière tout en maintenant le chauffage des réactifs et ainsi accélérer la transformation.



Etape 3: L'isolement du produit brut

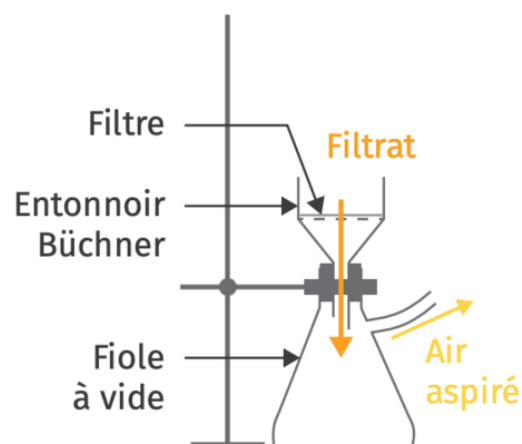
L'isolement permet de séparer l'espèce synthétisée du reste du milieu réactionnel (réactifs n'ayant pas réagi, autres produits de la réaction, solvant, etc. ...).

Les techniques utilisées dépendront de la nature de la substance synthétisée.

Si le produit est solide, on l'isole en effectuant une filtration sur filtre Büchner sous pression réduite.

Le contenu de l'entonnoir Büchner est aspiré vers la fiole à vide. Le filtre posé dans le fond de l'entonnoir Büchner sépare le solide du liquide.

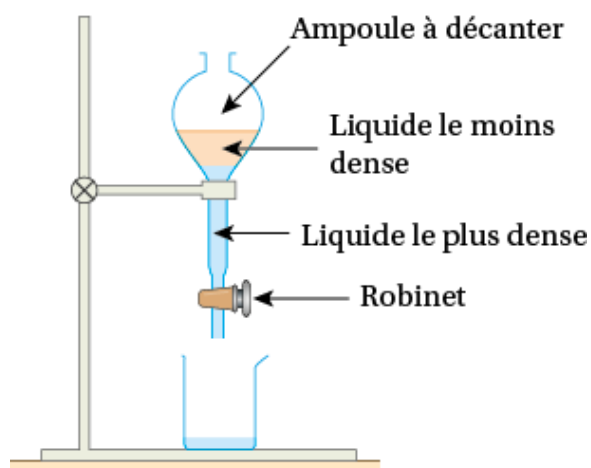
Le solide (résidu de filtration), qui reste dans le haut de l'entonnoir Büchner, est alors récupéré plus efficacement: il est beaucoup plus sec que lors d'une filtration simple.



Si le produit obtenu est liquide, on utilise une technique d'extraction liquide-liquide à l'aide d'une ampoule à décanter.

L'extraction liquide-liquide permet de transférer des espèces présentes dans un solvant vers un autre solvant, non miscible au premier, dans lequel elles sont plus solubles.

Le liquide le moins dense se retrouvera alors au-dessus du plus dense. On pourra ainsi récupérer facilement le produit de synthèse.



Lorsque le produit est très soluble dans la phase organique, on peut améliorer la séparation:

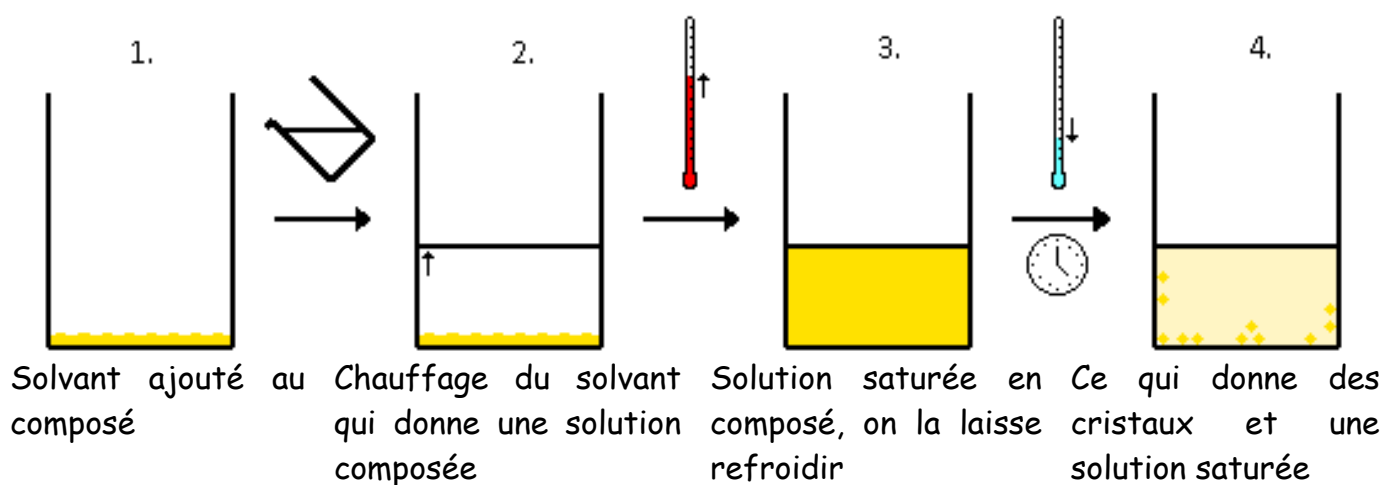
- Par relargage, c'est-à-dire en saturant la solution en sel ce qui fait diminuer la solubilité.
- Par lavage de la phase organique à l'eau.
- Par un séchage afin d'éliminer l'eau avec un desséchant chimique.
- Par l'évaporation du solvant afin de faire augmenter la concentration.

Etape 4: Purification du produit brut

On peut procéder à une recristallisation qui est une méthode de purification qui repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans un solvant donné. La solubilité augmentant généralement avec la température, on dissout habituellement le composé dans le minimum de solvant porté à ébullition.

La recristallisation consiste donc à la mise en solution du solide à purifier dans un solvant ou dans un mélange de plusieurs solvants, généralement à l'ébullition, puis au refroidissement de la solution, ce qui entraîne la cristallisation du solide, isolé ensuite par filtration.

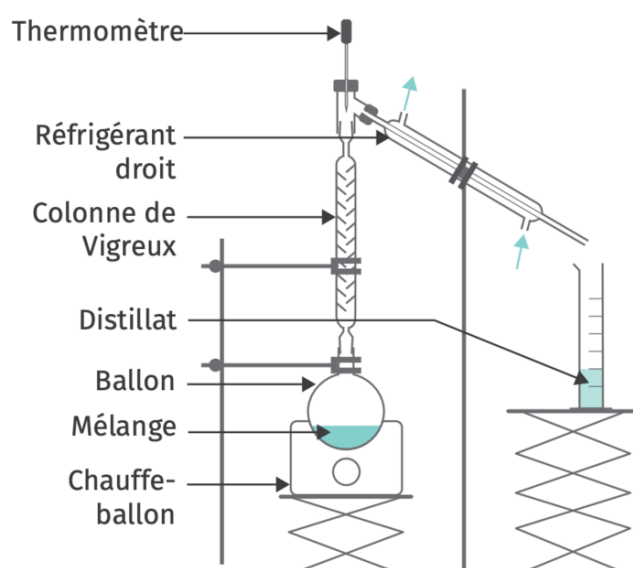
Généralement, on procède suivant les étapes suivantes:



On peut également reconcentrer le soluté jusqu'à précipitation par évaporation du solvant.

On peut réaliser une distillation fractionnée, qui est un procédé de séparation par fractionnement. Son but est de séparer les différents constituants d'un mélange de liquides miscibles, possédant des températures d'ébullition différentes.

Pour cela, elle exploite le même principe que la distillation classique mais se distingue par l'utilisation d'une colonne de séparation, qui permet une meilleure discrimination des constituants du mélange



La solution liquide est chauffée lentement jusqu'à ébullition. Cette ébullition correspond à la vaporisation du composé le plus volatil.

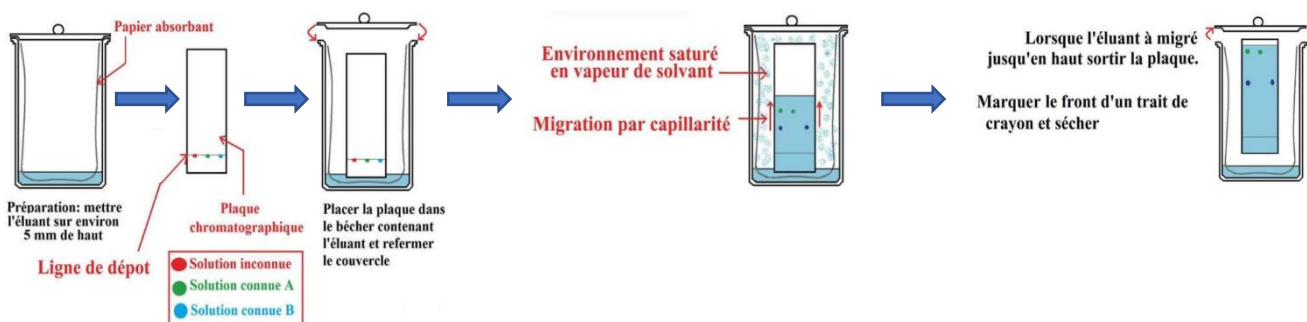
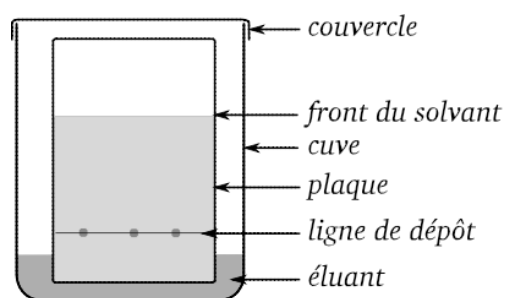
Comme lors d'une distillation classique, les vapeurs sont condensées pour obtenir un produit A pur, collecté dans un premier récipient. La solution liquide est alors exempte du produit A. On change le récipient de récupération et on augmente la température du mélange liquide afin de recueillir chaque constituant séparément (B, C...).

On repère plusieurs paliers de température correspondant à la vaporisation des différents constituants du mélange initial. On a donc autant de paliers de température que de constituants.

Etape 5: Analyse du produit

Pour séparer, identifier et contrôler la pureté du produit obtenu, on utilise une chromatographie sur couche mince (CCM).

La chromatographie sur couche mince est une technique de séparation des composants dans un but d'analyse ou de purification. Elle comprend une phase stationnaire (usuellement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose) et une phase liquide, dite phase mobile ou éluant qui est un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire.



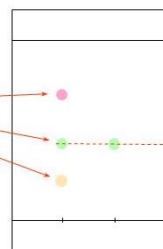
L'éluant va entraîner les espèces déposées sur la ligne de base de la plaque différemment. Les mélanges se séparent en corps purs. Les mêmes espèces migrent à la même hauteur.

Si les composants de l'échantillon sont colorés, il facile de les repérer sur la plaque.

Si les composants de l'échantillon sont invisibles, on les rend visibles par des méthodes usuelles de révélation comme la radiation UV, la fluorescence, l'iode ou l'atomisation.

Interprétation du chromatogramme

La solution à identifier est un mélange qui contient au moins trois espèces chimiques différentes :

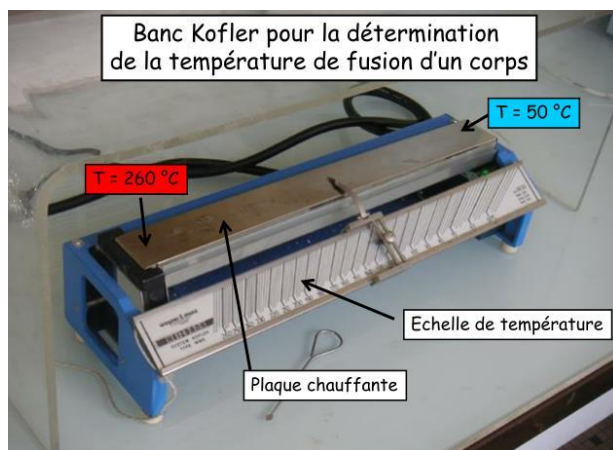


Une des espèces chimiques est effectivement celle déposée sur le deuxième repère car les deux taches sont à la même hauteur.

La méthode par la radiation UV est une méthode de révélation non destructive. Les composants de l'échantillon apparaissent sous forme de taches brillantes. On peut également incorporer un indicateur fluorescent à l'adsorbant. Lors de la révélation au radiation UV, la plaque entière devient fluorescente tandis que les composants de l'échantillon apparaissent sous forme de taches sombre.

Le banc de Kofler est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'une matière. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, sur laquelle on déplace un échantillon.

Il suffit à obtenir une détermination préliminaire de la température de fusion et ainsi identifier rapidement un composé pur parmi d'autres, vérifier le degré de pureté d'un échantillon connu, constater un mélange ou une addition intempestive ou frauduleuse.



Une petite quantité d'un composé étalon est déposé sur la partie froide de la table chauffante et déplacée vers sa partie chaude jusqu'à observer sa fusion. L'étalon fond à une température précise car il est pur et bien cristallisé. Le curseur de température est alors ajusté pour faire correspondre son index avec la température de l'étalon. Le banc doit être alors essuyé en évitant l'utilisation d'un solvant car son évaporation modifie sensiblement le gradient de température.

La mesure de la température de fusion du composé inconnu est ensuite réalisée comme pour l'étalonnage. Le composé est considéré comme impur quand sa température de fusion est inférieure à celle attendue, ou quand sa fusion s'effectue sur une plage de température et non à une température précise.

La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples.

La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.



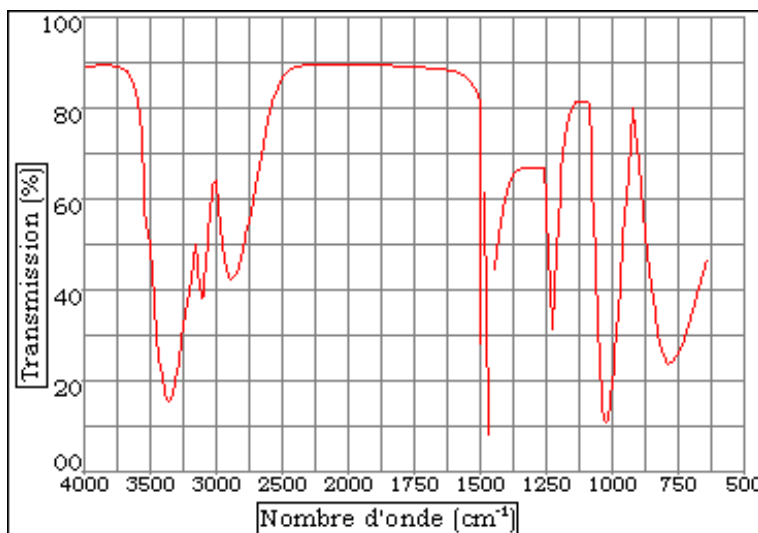
Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission en fonction du nombre d'onde, l'inverse de la longueur d'onde.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance et l'énergie apportée est alors consommée: les molécules absorbent et la transmission diminue.

Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction du nombre d'onde on observe des variations.

Chaque pic d'absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Ci-contre le spectre de l'éthanol. On constate différentes bandes de transmission minimale (d'absorption maximale) à certains nombres d'onde.



5.3- Résumé schématique des étapes d'une synthèse chimique

