

LC04 - Synthèse inorganique (Lycée)

Cléments COLLÉAUX et DE LA SALLE

17 juin 2020

Niveau : Lycée

Bibliographie

↗ Bouquins TSTL	→ explicitement au programme
↗ Porteu-de Buchère	→ expérience
↗ JFLM	→ expérience
↗ BUP 766 et 770	→ Pour la métallurgie du Zinc
↗ BUP 792	→ Pour l'eau de Javel
↗ BUP 698	→ Sur le procédé de fabrication "Chlore-soude"
↗ complexe de cuivre	→

Prérequis

➤

Expériences

☞

Table des matières

Table des matières	1
1 Synthèse d'un métal pur	2
1.1 Généralités sur les métaux	2
1.2 Le cas de la synthèse du cuivre	3
1.3 Étude d'une étape : l'anode soluble	3
2 Synthèse d'un complexe métallique	4
2.1 Présentation des complexes	4
2.2 Cas de la synthèse du $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	6
2.3 FeSCN	6
3 Synthèse de la soude caustique	7
3.1 Présentation	7
3.2 Stratégie de synthèse : le procédé chlore-alcali	7

Introduction

On a des métaux partout dans nos vies (cuivre dans les fils, fer dans toutes sortes de matos, zinc dans les piles...) et ces métaux sont synthétisés à partir de minerais (les placer dans le tableau périodique).

Définition : Synthèse

On appelle **synthèse**, un processus chimique permettant de produire un certain composé final d'intérêt. On dit de cette synthèse qu'elle est **inorganique**, si elle ne fait pas intervenir de molécule organique, c'est-à-dire s'il n'y pas de chaîne carbonée

Pédagogie

Commencer avec un tableau périodique et dire que les synthèses inorga, c'est tout.

1 Synthèse d'un métal pur

But

Descendre en échelle : synthèse des métaux → synthèse du cuivre → une étape de la synthèse du cuivre

1.1 Généralités sur les métaux

Les métaux sont extrêmement utiles blablabla... Mais dans la nature, vous ne trouverez jamais du cuivre, du zinc ou du fer à l'état pur. Il faut donc leur faire subir une série de transformations pour qu'ils soient enfin utilisables.

Exemples

Cuivre Existe sous forme de cuivre natif (pur et c'est un des seuls métaux!), ou bien sulfurée (CuS ou bien CuFeS₂ (chalcopyrite)), oxydée (Cu₂O, CuO) etc. Les minerais sont principalement des chalcopyrite et contiennent au maximum 1% en masse d'élément cuivre!

Fer 2e élément le plus abondant sur Terre, derrière l'oxygène (35% de la masse totale de la Terre, mais seulement 5% dans la croûte...). Les principaux minerais contiennent de l'hématite (Fe₂O₃) et de la magnétite (Fe₃O₄)

Zinc Principalement présent sous forme de blende (ZnS)

Définition : Hydrométallurgie

Il s'agit d'une technique d'extraction des métaux comportant une étape pendant laquelle le métal est solubilisé et se trouve sous forme d'ion métallique.

Pyrométallurgie

Il existe une autre manière d'extraire un métal pur : par pyrométallurgie.

On voit qu'à part quelques rares cas, on ne trouve aucun métaux sous sa forme pure à l'état naturel. Il est donc nécessaire de procéder à une synthèse pour pouvoir les utiliser :



FIGURE 1.1 – Étapes de la synthèse d'un métal

1.2 Le cas de la synthèse du cuivre

Concentrons nous au cours de cette leçon sur le cas du cuivre. Commençons par sa synthèse à partir d'un oxyde de cuivre II :

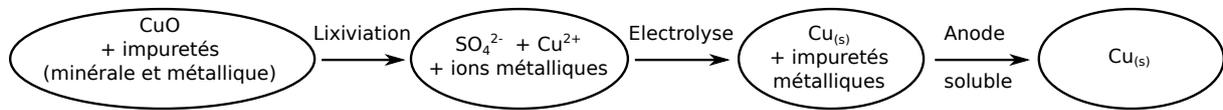
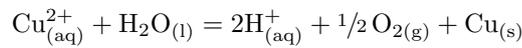


FIGURE 1.2 – Procédé de la synthèse du cuivre

Lixiviation Consiste à attaquer le minerai en l'arrosant d'acide sulfurique de sorte à récupérer une solution aqueuse de Cu^{2+} . On produit également des boues siliceuses acides, difficiles à valoriser.

Électrolyse



Les sous-produits sont bien valorisables. Mais il reste d'autres impuretés métalliques qui ont pu elles aussi être réduites...

Anode soluble Le processus est détaillé partie suivante. À l'issue de cette étape, le cuivre est pur à 99.98% en masse.

État naturel ?

L'oxyde de cuivre existe sous cette forme à l'état naturel. Ce n'est vraiment le cas du cuivre (présent sous forme de blende ZnS principalement) qui doit subir une étape de grillage pour être exploité sous sa forme oxydée. Sinon le cuivre est souvent traité sous sa forme de minerai cuprifère :

https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre%C3%A9tallurgie_et_affinage

1.3 Étude d'une étape : l'anode soluble

But

Le but est de faire passer le cuivre d'une plaque impure vers une seconde plaque (inerte), afin de ne récupérer que du cuivre pur.

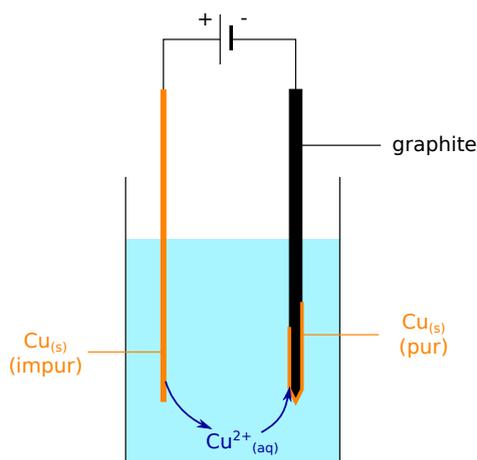


FIGURE 1.3 – Schéma du montage de l'anode soluble

On pèse la plaque qui se fait bouffer avant et après. On essaye de faire en sorte que le courant reste constant et on chronomètre l'expérience. Le rendement faradique est alors :

$$\eta_{far} = \frac{2F\Delta m}{M_{Cu}i\Delta t}$$

Expérience : Purification du cuivre

🔗 Porteu-de-Buchère, p.190

⌚ 3 minutes

On utilise une plaque de cuivre et une électrode de graphite, blablabla

On peut remplacer cette étape par une réduction par dihydrogène, ou bien une cémentation 🔗 *JFLM* 2, p.223

2 Synthèse d'un complexe métallique

2.1 Présentation des complexes

Définition : Complexe métallique

Édifice chimique résultant de l'interaction faible (comprendre plus faible que la liaison covalente) entre un atome ou cation métallique (dit central) et des molécule neutres ou anioniques appelées ligands (base de Lewis mais chuut..).

Exemples

- l'ion hexaaquafer (II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = cation central Fe^{+2} + 6 ligands H_2O
- l'ion diacyanoargentate (I) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ = cation central Ag^+ + 2 ligands CN^-
- l'ion tétraaminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ = cation central Cu^+ + 4 ligands NH_3

précisons que la notation [...] est bien caractéristique d'un complexe.

On peut visualiser la liaison métal-ligand comme le don au métal d'un des doublets non liants du ligand. Cela est facile à voir sur le ligand cyanure CN^- .

Effet chélate

plus le ligand a un effet chélat important plus la formation du complexe est complexe (trouver les constantes de formation) (effet entropique)

EDTA amine Nickel 6 ligand amoniac éthylédiamnie nickel 6 molécules d'eau

ligands eau ou amine couleur différente pour le nickel

amoniac et éthylène diamine effet chélate

EDTA coordinence de 6 (doser le magnésium et le calcium dans l'eau)

patient avec des métaux lourds, on traite avec EDTA

propriété : couleurs (orbitale d des métaux de transition)

propriétés magnétiques (orbitale d partiellement remplies donc e non appaillés et donc magnétique)

modifie les potentiels standards, donc stabilise des no différents (catalyse) (corps vivants) activent le dioxygène ou le dihydrogène (l'utiliser) l'hémoglobine fait une liaison avec le dioxygène qui se réduit en ion superoxyde et le Fer 2 s'oxyde en Fer 3

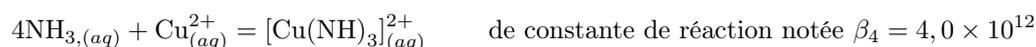
complexe des métaux de transition : trnsftr électronique (porphyrine super stabilisée)

L'équation de formation d'un complexe où l'on note M le métal central et L le ligand est :



Vite un exemple concret !

Par exemple, l'équation de formation du complexe ion tétraaminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est :



Utilisation des complexes métalliques

- très très utilisés en catalyseurs en orga : catalyseur de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh})_3]_{(aq)}$ pour l'hydrogénation des alcanes (homogènes), Nickel de Raney, idem mais hétérogène..
- utiles en colorants ou indicateurs colorés : le colorant bleu, bleu de Prusse, est un complexe de Fer et la liqueur de Fehling, indiquant la présence d'aldéhydes, est un complexe de Cuivre
- présents en chimie bioinorganique : complexes de Fer dans l'hémoglobine, de Magnésium dans la chlorophylle..
- utiles en médecine : complexe de Fer dans la chimie anti-tumorale,..

Pédagogie

Projeter des molécules genre celle de cette page :

https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_%28chimie%29

Biologie

Présenter l'hémoglobine : l'hème est un complexe.

<https://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9moglobine>

Explication dans [🚩 Chimie tout-en-un Fosset PC PC*](#)

2.2 Cas de la synthèse du $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Nickel

Possible aussi avec le Nickel ou le Cobalt +II (tétraédrique avec des chlorure ou octaédrique avec de l'eau) couleurs différentes (porcelaine qui change de couleur) cas d'école $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ bleu vs $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ rose

On se propose de synthétiser un des complexes introduits, le complexe d'ion tétraaminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Expérience : Synthèse du complexe d'ion tétraaminecuivre

➤ JFLM, p.129

⊖ ?

On mélange une solution de sulfate de Cuivre II à une solution d'ammoniac assez concentrée, opération réalisée sous hotte pour éviter que le jury ne suffoque.. On ajoute en plus un peu de sulfate d'ammonium pour éviter la formation d'hydroxyde de cuivre dont on se fout ici. Les quantités sont faites pour que le réactif limitant soit le cuivre. Ce qui permettra de calculer le rendement qui est supposé être excellent : >98 %. Autre méthode, on fait refroidir le mélange réactionnel dans un mélange eau-glace pour former des cristaux qu'on isole par filtration Büchner (devant le jury). On peut aussi faire un dosage par étalonnage par spectrophotométrie car le complexe formé est coloré.

	$4 \text{ NH}_{3,(aq)}$	$\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(aq)}^{2+}$
t_0	//	n_0	0
t	//	$n_0 - \xi$	ξ
t_f	//	0	n_0

Géométrie

A noter, qu'en fait, ce complexe est un octaèdre déformé où deux ligands aqua viennent s'ajouter aux quatre NH_3 .

nombres de moles $n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-2}$ mol et $n_{\text{NH}_3} = 5 \times 10^{-2}$ mol donc NH_3 en excès même avec le 4

rôle de l'éthanol permet de faire "précipiter le complexe" car sa polarité est inférieure à celle de l'eau

rôle du bain de glace permet de limiter la solubilité du complexe

rôle du lavage à l'éther solvant volatil et peu polaire \implies évite la redissolution

2.3 FeSCN

On peut se baser sur ce complexe pour cette partie, y a pas mal de choses à dire. En l'occurrence, on pose



Et on cherche n avec Beer-Lambert... Pour maximiser la fraction en produit, il faut introduire les conditions stoechiométriques (➤ *LC Optimisation*). On observe un pic d'absorbance lorsque l'on a introduit autant de fer que de thiocyanate. Ce qui veut bien dire que $n = 1$.

3 Synthèse de la soude caustique

↪ BUP 792

↪ BUP 698

↪ *Le dichlore (l'Élémentarium)* Pour une foultitude de données intéressantes

3.1 Présentation

La soude caustique (plus généralement appelée "soude" ou encore "hydroxyde de sodium") est un composé solide de formule $\text{NaOH}_{(s)}$. On peut aller checker les pages l'Élémentarium de chacun des réactifs / produits pour trouver un truc à dire.

3.2 Stratégie de synthèse : le procédé chlore-alcali

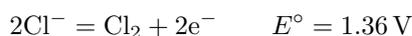
↪ Page WIKIPÉDIA

Le but est d'utiliser une réaction d'oxydo-réduction afin de produire, à partir de chlorure de sodium NaCl :

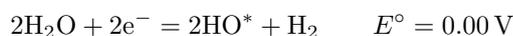
- De la soude NaOH
- Du dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$
- Du dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$

Les couples mis en jeu sont les suivants :

Anode Oxydation des ions chlorure



Cathode Réduction de l'eau



Pour arriver à cette production il faut prendre en compte plusieurs difficultés :

1. Les données thermodynamiques nous indiquent que la réaction spontanée se fait dans le sens de la réduction du dichlore et de l'oxydation du dihydrogène. Il faut donc utiliser un procédé d'électrolyse afin d'apporter l'énergie nécessaire pour forcer la réaction dans le sens souhaité.
2. Le dichlore et la soude produits doivent être séparés dès leur production, pour éviter la création d'ion hypochloreux (donc d'eau de Javel) :



Une manière de concilier ces deux contraintes est résolu par le procédé chlore-alcali (aussi appelé procédé à membrane). :

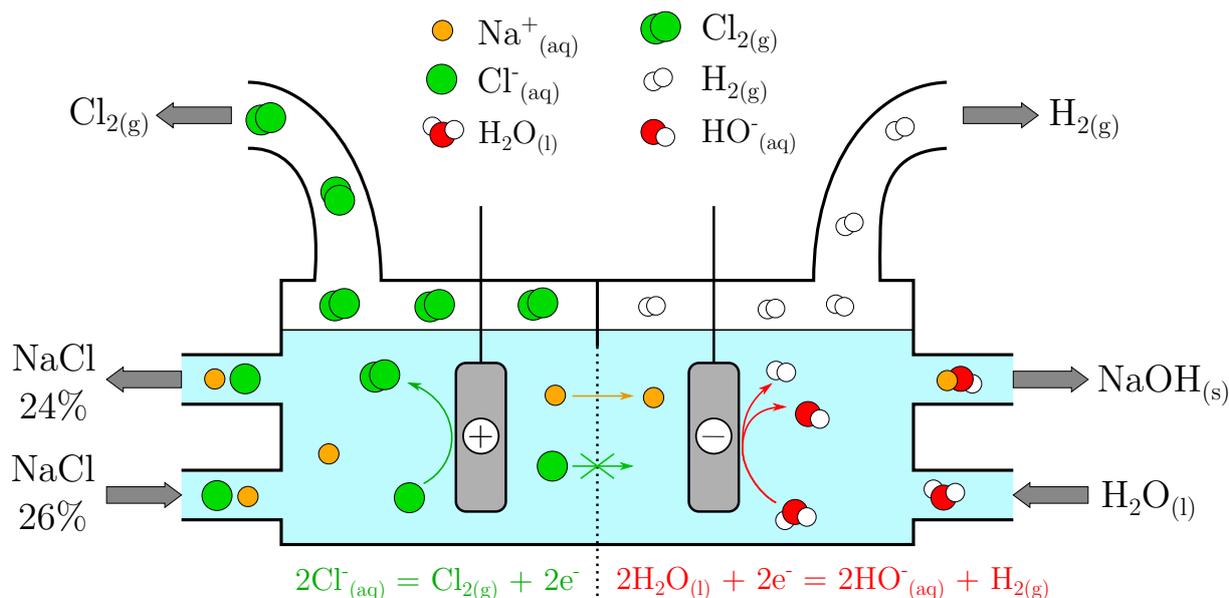


FIGURE 3.1 – Schéma du procédé le plus couramment utilisé

La membrane permet seulement le transfert des cations, ce qui permet à la fois d'éviter la réaction de fabrication de l'eau de Javel, mais aussi d'assurer le passage du courant (les ions Na^+ sont les porteurs de charge dans l'électrolyte).

Avantages et inconvénients

Ce procédé est le plus utilisé dans le monde pour la production de dichlore (81% dans le monde en 2017), en effet ils présente de nombreux avantages :

- Les réactifs sont faciles d'accès : de l'eau liquide et du saumure (eau salée) saturée.
- Tous les produits sont valorisés : Cl_2 , H_2 et NaOH .
- Il n'y a pas de déchets (faire le lien avec économie d'atome, chimie verte et compagnie)

Le principal problème est le besoin gourmand en énergie. L'électrolyse est souvent un procédé coûteux à l'échelle industrielle, et sans doute que si on avait une autre technique moins coûteuse en énergie elle serait plus utilisée (faute de sous hein, rien à foutre de l'écologie les usines évidemment). De plus, ce type d'usine peut conduire à de gros dégâts si un problème venait à arriver :

https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/A40197_ips40197_03.pdf

Autres procédés

Pour plus de renseignements sur les autres procédés utilisés (quelle part ils représentent, comment ils fonctionnent et quels résultats ils donnent), aller checker :

<https://www.leelementarium.fr/product/dichlore/>

http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=8561

Rendement

Il est possible d'évaluer le rendement de la production en récupérant le dichlore que l'on réduit par I^- et on titre le diiode ainsi produit.

Questions

Utilité des complexes ?

Cisplatine, l'anti cancéreux le plus utilisé au monde. Heureusement quand on le synthétise on tombe toujours sur la bonne forme (Cl^- côte à côte) : effet trans.

Couleur des complexes, théorie associée ?

Théorie du champ de ligands, c'est comment ils modifient la structure orbitale du centre

C'est le diiode qui complexe avec l'empois d'amidon ?

Non, le triiodure