

# LC 4 Synthèses inorganiques (L)

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

**Niveau :**

**Commentaires du jury**

**Bibliographie**

✦ *Le nom du livre, l'auteur*<sup>1</sup>

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

**Prérequis**

- Réactions d'oxydoréduction
- électrolyse
- Réactions acido-basiques
- Spectroscopie UV-visible

**Expériences**

- ✦ Biréfringence du quartz

## Table des matières

<b>1 Synthèse d'un complexe de cuivre II</b>	<b>3</b>
1.1 Les complexes . . . . .	3
1.2 Synthèse d'un complexe du cuivre II . . . . .	5
1.3 Caractérisation UV-visible . . . . .	6
<b>2 Hydrométallurgie du zinc</b>	<b>7</b>
2.1 Présentation de l'hydrométallurgie . . . . .	7
2.2 Lixiviation en l'absence et en présence d'impuretés . . . . .	8
2.3 Purification . . . . .	9
2.4 Electrolyse . . . . .	10

## Biblio

- Zinc : BUP 770 Une vie de zinc, TP
- Zinc : L'épreuve orale du CAPES de chimie Porteu de Buchère pour le Zinc
- [http://a.bougaud.free.fr/TS\\_specialistes\\_chimie/hydrometallurgie\\_AB.pdf](http://a.bougaud.free.fr/TS_specialistes_chimie/hydrometallurgie_AB.pdf)
- Bordas Espace, TS spécialité 2012 p133
- [Synthèse du complexe et compléments/réponses](#) qui vient de Fosset, Chimie physique expérimentale, 2006, Ed. Hermann avec des compléments de JFLM 1

## Préparation

Préparation :

Plan : Il faut que les deux parties soient équilibrées, on peut peut-être inverser I et II. Faire le lien avec l'échelle industrielle (odg), la chimie verte !

Plan : 🍷 On mène un calcul de rendement au tableau.

Passage : Viser 20 min pour I.

Questions : interprétation i/e de l'électrolyse du zinc (cf. Porteu), allure des diagrammes E-pH du fer, de Zn, Cu, interprétations, savoir les potentiels standard de chaque couple, les surtensions (cf bup), complexes octaédriques, série spectrochimique, champ cristallin (cf fiche de prépa), formule de Lewis de CO, configuration électronique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )

## Placement

Le titre de la leçon est une entrée verbatim du programme des TSTL. cf. [programme T STL](#), après le chapitre "Des synthèses avec de meilleurs rendements" où on parle de chimie orga (on s'appuie sur les connaissances acquises en orga en 1ere pour introduire quelques notions de thermo), et permet d'introduire le chapitre "Séparation et purification" avec ici l'extraction par précipitation dans le cas de l'hydrométallurgie.

## Introduction

**Produits organiques et inorganiques** La synthèse de molécules et de composés est une des applications principales de la chimie. Si la synthèse de composés organiques est essentielle dans de nombreux domaines (création de plastiques et autres polymères, synthèse de médicaments, de composés alimentaires, etc.), la synthèse inorganique est elle aussi primordiale : béton des murs, métaux, verre, carrelage de la paillasse, polymères inorganiques (polysilane, silicone). [On montre des images](#). *Le béton est composé de granulats ou agrégats (graviers, sables, etc.), un liant (ciment, bitume, argile) et des adjuvants.* On va s'interroger sur leur fabrication. Dans l'industrie, par exemple en métallurgie, on doit soit extraire un métal d'un minerai, soit traiter un métal pour le rendre plus résistant. Cela passe par une synthèse soigneusement contrôlée de composés intermédiaires (oxydes, sulfates, etc.)

**Synthèse inorganique** Une synthèse est un ensemble de réactions chimiques contrôlées permettant à un opérateur d'obtenir un ou plusieurs produits d'intérêt. On s'intéresse ici à la synthèse de composés inorganiques, sans liaison C-H. Les techniques employées sont les mêmes qu'en chimie organique, extraction par solvant et purification par précipitation sélective notamment.

**Objectif** Pour aborder ces questions, nous allons réaliser la synthèse de 2 composés inorganiques : l'obtention industrielle du cuivre à la synthèse de complexes, nouveaux édifices chimiques que nous introduiront dans cette leçon. *Autres exemples de synthèse inorganique : ammoniac (Haber-Bosch), dichlore, engrais azotés, acide sulfurique, dichlore par électrolyse, titane, silicium.*

## 1 Synthèse d'un complexe de cuivre II

### 1.1 Les complexes

🔗 Vidéo pour la couleur des complexes du cuivre et leur compétition <https://www.youtube.com/watch?v=deNWxchzDRg>

**Complexe chimique** Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands. Ex :  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  l'hexaaquacuvre (II). C'est la forme dominante du cuivre (II) en solution aqueuse : l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est entouré de molécules d'eau. On va préciser la nature de ces liaisons plus tard. [On le dessine en 3D en représentation de Cram](#), cf. [Porteu-de-Buchère](#), puis [on montre un image 3D](#) C'est ce complexe qui donne la couleur des solutions aqueuses de cuivre (II).

**Bonus : effet Jahn-Teller** En fait, le complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  n'est pas purement octaédrique mais présente une distorsion suivant l'axe  $z$ , qui est étiré (dans d'autres cas il peut être comprimé). Les électrons du ligand sont plus éloignés des électrons du cation métallique donc la distorsion est stabilisante : c'est l'effet Jahn-Teller. The Jahn-Teller effect is most often encountered in octahedral complexes of the transition metals. The phenomenon is very common in six-coordinate copper(II) complexes. The  $d^9$  electronic configuration of this ion gives three electrons in the two degenerate  $e_g$  orbitals, leading to a doubly degenerate electronic ground state. Such complexes distort along one of the molecular fourfold axes (always labelled the  $z$  axis), which has the effect of removing the orbital and electronic degeneracies and lowering the overall energy. The distortion normally takes the form of elongating the bonds to the ligands lying along the  $z$  axis, but occasionally occurs as a shortening of these bonds instead. When such an elongation occurs, the effect is to lower the electrostatic repulsion between the electron-pair on the Lewis basic ligand and any electrons in orbitals with a  $z$  component, thus lowering the energy of the complex. The inversion centre is preserved after the distortion.

**Centre métallique** L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets électroniques. C'est le plus souvent un métal ou un ion métallique. Ex :  $\text{Cu}^{2+}$ , Fe,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Co,  $\text{Co}^{2+}$ , Ni,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

**Ligands** Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet non liant. Ex : ligands moléculaires :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  ligands ioniques :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NC}^-$ ,  $\text{HO}^-$ . [On entourn les doublets non-liants sur les représentations](#)

de Lewis de quelques-uns d'entre eux. On peut donner un autre exemple :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  le tétraamminediaquacuire (II).

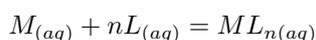
**Liaison ligand-métal** Dans une liaison covalente : chaque atome fournit un électron dans l'établissement de la liaison. Pour un complexe, il s'agit de liaison de covalente de coordination : la liaison de coordination est une liaison entre deux atomes pour laquelle les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome (donneur d'électrons). L'atome ou l'ion central est un accepteur de doublet d'électrons. On peut décrire la liaison métal ligand comme le don d'un des doublets non liant du ligand au métal. Ex : le ligand hydroxo HO<sup>-</sup> peut céder un doublet. *Mentionner acide de Lewis, base de Lewis*

**Monodentate, bidentate** Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un seul doublet est monodentate. Ex : H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, CO, NC<sup>-</sup>. Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets est polydentate. *On les appelle aussi agents chélatants.* Ex : éthylènediamine est bidentate. Il peut se complexer avec le cuivre (II) selon : bis(éthylènediamine)diaquacuire(II) en se liant deux fois, c'est la chélation. L'EDTA (éthylènediaminététracétique) est un exemple de ligand hexadenté tétraanionique, cf. wiki, qui peut se lier par O et N.

### Applications des complexes

- **En médecine** Des complexes de platine sont utilisés dans le traitement de certains cancers, la capacité complexante de l'EDTA est mise à profit dans le traitement d'intoxication par des métaux, le plomb en particulier. des complexes de gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM).. Exemple : Le **cisplatine** (ou cis-diaminedichloroplatine (II)) qui est un complexe dont l'entité centrale est un ion platine (II) Pt<sup>2+</sup>, est le plus connu des médicaments inorganiques. Il est sur la liste des médicaments essentiels de l'OMS et est utilisé en chimiothérapie. La structure du cisplatine est beaucoup plus simple que celle d'autres médicaments utilisés en chimiothérapie. *Ici, cis désigne la configuration des ligands. Le cisplatine comporte une toxicité rénale pouvant être à l'origine de nécrose tubulaire aiguë.*
- **Complexes métalliques en catalyse** : La configuration des ligands autour d'un centre métallique, la possibilité d'échanger des ligands et la capacité de certains métaux à s'insérer dans des liaisons covalentes (en particulier les liaisons multiples) de façon réversible rend les complexes métalliques extrêmement utiles en catalyse. Exemple : Le catalyseur de Wilkinson est le nom courant du chlorotris(triphénylphosphine)rhodium(I) de formule. Il est notamment employé pour l'hydrogénation industrielle des alcènes en alcanes. *En effet, la coordination à un centre métallique abaisse l'énergie d'activation de réaction par formation d'un ou plusieurs complexes intermédiaires et influe sur la sélectivité de la réaction. Un composé organométallique de titane qui permet d'effectuer deux des étapes fondamentales pour la synthèse de l'ammoniac, à des températures et des temps de réaction très raisonnables.*
- **En biologie** : De très nombreuses réactions biochimiques font intervenir des complexes ; c'est en particulier le cas des réactions enzymatiques. Deux complexes jouent un rôle très important dans la vie des plantes et des êtres vivants : ce sont respectivement la chlorophylle et l'hémoglobine. Exemple : l'hémoglobine est une protéine dont la structure fait apparaître un complexe avec l'ion Fe<sup>2+</sup>, lié à 4 atomes d'azotes coplanaires. Le dioxygène (et une histidine) peut se lier perpendiculairement au plan des atomes d'azote. Les ligands CO et CN<sup>-</sup> peuvent aussi se lier à l'hémoglobine et ont un très grande affinité, ce qui, en cas d'empoisonnement, empêche l'hémoglobine de transporter O<sub>2</sub>. *Il est présent essentiellement dans le sang des vertébrés au sein de leurs globules rouges, ainsi que dans les tissus de certains invertébrés. Elle a pour fonction de transporter l'oxygène O<sub>2</sub> depuis l'appareil respiratoire (poumons, branchies) vers le reste de l'organisme. NB : les pointillés indiquent des liaisons π, magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine, etc..*
- **En chimie des solutions** : Les complexes en chimie des solutions ont des utilités multiples solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré). Les complexes permettent de caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré, ce qui permet des dosages spectrophotométriques par étalonnage c'est la complexométrie.. Par exemple, on veut savoir si une solution "déchet" de cuivre II utilisée en TP peut être rejetée dans l'environnement sans danger, dans le respect des normes *i.e.* la concentration massiques est inférieure à 1mg/L. On peut alors former un complexe coloré pour effectuer un dosage en spectrophotométrie UV-visible.

**Equation de formation** On peut commencer par l'exemple puis généraliser En solution aqueuse, un ion métallique noté M réagit avec n ligands notés L, pour former le complexe  $ML_n$  selon l'équation globale :



On définit la constante de formation globale d'un complexe  $K_f$  ou  $\beta$ . Elle caractérise l'équilibre de formation du

complexe. Plus  $\beta$  est grande, plus le complexe est stable.

$$\beta = \frac{[ML_n]_{eq}}{[M]_{eq} \times [L]_{eq}^n}$$

Exemple :  $Cu_{(aq)}^{2+} + 4NH_{3(aq)} = [Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$  ⚡ Parfois, pour alléger, on omet  $H_2O$  dans les ligands, ainsi on même si on note  $Cu^{2+}$ , la molécule vraiment présente en solution est  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . Idem pour  $[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$ . C'est analogue à la notation  $H^+$  en réactions acido-basiques.

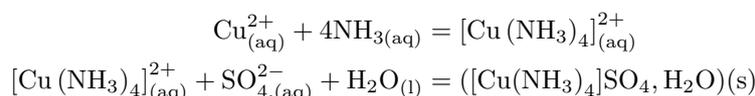
$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}}{[Cu^{2+}]_{eq} \times [NH_3]_{eq}^4} = 2.1 \times 10^{13}$$

La formation du complexe est favorisée.

## 1.2 Synthèse d'un complexe du cuivre II

⚡ TP eduscol.

**Le sulfate de tétraamminecuivre (II) hydraté ( $[Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O$ )(s)** On reprend l'exemple précédent. On se propose de synthétiser un complexe du cuivre le tétraamminocuiivre (II) d'une très jolie couleur bleue. Ce complexe a pour atome central l'ion cuivre et pour ligands quatre molécules d'ammoniaque  $NH_3(aq)$  (l'ammoniac est  $NH_3(g)$ ) chacune monodentate (un seul doublet non liant peut être engagée dans une liaison). Les équations mises en jeu sont, ⚡ encore en omettant les ligands  $H_2O$ , qui sont en réalité dans le complexe



Sous forme solide, le complexe est sous la forme  $([Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O)(s)$  : il doit être électriquement neutre.

**Bonus : compétition de ligands** L'ammoniac est un ligand qui est en compétition avec l'ion hydroxyde. Quand on augmente beaucoup la quantité d'ammoniac, la concentration en ligand augmente, mais le pH augmente peu : un complexe finit par se former.

**Bonus : structure du complexe** Bien que le complexe  $Cu(NH_3)_4(H_2O)^{2+}$  ne soit pas entouré de 6 ligands identiques est quand même octaédrique, allongé sur l'axe : c'est l'effet Jahn-Teller. Ainsi,  $e_g$  a une levée de dégénérescence.

**Bonus : pourquoi tétra et pas hexa ?** L'ammino-complexe est tétra-ammino, et non hexa-ammino car dans tous les complexes octaédriques du cuivre (et seulement du cuivre, ce n'est pas valable pour les autres ions métalliques), les 4 ligands du plan sont plus proche donc plus fortement liés au métal que les deux autres en position transaxiale (effet Jahn-Teller). Si le complexe hexa-ammino existait dans l'eau, les deux ligands  $NH_3$  transaxiaux seraient à grande distance, faiblement liés à l'ion métallique, et facilement substitués par le solvant qui est abondant.

**Pourquoi ( $[Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O$ )(s) ?** L'ammino-complexe est tétra-ammino. Des deux derniers ligands, les candidats sont  $H_2O$  et  $SO_4$ . Par neutralité (le n.o. du cuivre et +II), un ligand est  $H_2O$  et l'autre est  $SO_4^{2-}$ .

### Synthèse du tétraamminecuivre (II) hydraté $[Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O$

⚡ Suivre TP eduscol, Porteu-de-Buchère, compléments dans JFLM 1, vidéo [https://youtu.be/yP1\\_cJUUVfA?t=346](https://youtu.be/yP1_cJUUVfA?t=346) et <https://youtu.be/DkS5rzGGpEc?t=217>.

**Données** à  $25^\circ C$ ,  $pK_A(NH_4^+/NH_3(aq)) = 9.25$ ,  $\beta([Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}) = 2 \times 10^{13}$

#### Protocole

- Dans un erlenmeyer, dissoudre 2.5 g de sulfate de cuivre pentahydraté  $[CuSO_4, 5H_2O]$  dans 10 mL d'eau distillée.
- Ajouter ensuite, sous la hotte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac à 2 mol/L jusqu'à disparition totale du précipité d'hydroxyde de cuivre (II)  $Cu(OH)_2$  formé au début de l'addition d'ammoniac (qui joue d'abord le rôle de base, puis de ligand, en compétition avec le solvant  $H_2O$ ). Pour faire disparaître  $Cu(OH)_2$ , on pourrait ajouter du chlorure d'ammonium  $Cl^- + NH_4^+$  qui permet d'abaisser le pH (cf. JFLM 1) en formant un tampon avec  $NH_3$ .

- Refroidir la solution dans un bain eau-glace, puis ajouter 15 mL d'éthanol à 90° un précipité se forme lentement. On isole un solide forcément neutre. *L'ajout d'éthanol, de polarité inférieure à l'eau, et le bain eau-glace diminuent la solubilité du précipité.*
- Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace.
- Lorsque les cristaux sont formés, filtrer le mélange sur un filtre Buchner *Attention, ne pas perdre de solide lors de la filtration, car les cristaux obtenus sont très fins.*
- Laver les cristaux avec 5 mL d'éther diéthylique. *Le lavage à l'éther diéthylique sert à éliminer les restes d'ammoniac par exemple : ce solvant est peu polaire donc évite la redissolution. De plus, il est volatil donc facile à éliminer.*

**Recristallisation (optionnel)** On peut montrer la vidéo et rappeler le principe à l'oral, c'est comme en chimie organique.

**Bonus : complexation avec l'éthylènediammine** L'addition d'une solution d'éthylènediamine à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans le mélange conduit à un autre complexe bleu - violet foncé (complexe  $[\text{Cu}(\text{en})_4]^{2+}$ ) où [en] désigne l'éthylène diamine (nom IUPAC : éthan-1,2-diamine). Comme tous les ions des métaux de transition, en solution aqueuse les ions cuivre (II) sont complexés par l'eau : complexe octaédrique  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . En présence de ligands  $\text{NH}_3$  il y a substitution de quatre des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  du plan carré de l'octaèdre pour former  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Les deux ligands  $\text{H}_2\text{O}$  qui restent en position axiale étant plus éloignés du métal central sont parfois considérés comme de simples molécules de solvation et sont le plus souvent omis de la formule du complexe que l'on écrit alors simplement :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( plan carré ) Le ligand éthylènediamine ( $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  abrégé en) présente la particularité de pouvoir se lier via les deux doublets non liants portés par les deux atomes d'azote. C'est ce qu'on appelle un ligand bidentate. La formule du complexe formé avec les ions cuivre (II) est :  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ou avec la même remarque que précédemment  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  ( plan carré )

**Bonus : effet chélate** D'une façon générale, les ligands polydentates forment des complexes plus stables que les ligands monodentates analogues (c'est-à-dire pour lesquels la liaison métal-ligand met en jeu des atomes de même nature). Cette stabilité accrue des complexes polydentates est appelée effet chélate. Elle est principalement due à un effet entropique. En effet, si on compare l'équilibre entre deux complexes, le nombre de liaisons formées/rompues, est les mêmes,  $\Delta_r H \simeq 0$ . Mais il y a plus de molécules formées du côté du complexe avec ligand chélate : donc  $\Delta_r S > 0$  donc  $\Delta_r G < 0$  et  $K > 1$  dans le sens de formation du complexe chélate.

**Analyse théorique, calcul de rendement** ➤ Calculatrice de masse molaire <https://www.webqc.org/molecular-weight->html On le fait au tableau ou sur transparent si on manque de temps. On fait un tableau d'avancement et on détermine le réactif limitant et on détermine l'expression théorique du rendement maximal.  $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.68 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$  et  $M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 226 \text{ g/mol}$  Ne pas oublier  $\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour le solide. 🍷 En pratique, il faut s'assurer que les cristaux soient secs et purs pour estimer le rendement.

↓ Comme en synthèse organique, à la fin de la synthèse, on veut vérifier qu'on a bien obtenu le bon produit

### 1.3 Caractérisation UV-visible

Les complexes sont souvent des espèces colorés, qu'on va pouvoir caractériser par spectroscopie UV-visible.

#### Spectre UV-visible du complexe

**Préparation de la solution** On dissout le complexe solide dans une solution aqueuse d'ammoniac à 2M (milieu ammoniacal). Le couleur est bleu nuit. On vise une concentration  $C = 20 \text{ mmol/L}$  pour avoir une absorbance  $A < 1$ . Il faut utiliser une solution aqueuse d'ammoniac à 2M, sinon on revient à l'état initial où les ligands sont  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Spectre d'absorption** On trace le spectre d'absorption du complexe, en faisant le blanc avec la solution d'ammoniac.

**Interprétation** On relie la couleur avec le maximum d'absorption [cercle chromatique]

**Application** Grâce à cette propriété, on peut aussi déterminer leur concentration dans une solution par dosage par étalonnage par spectrophotométrie.

**Bonus : complexations successives** L'équation de la réaction de dosage est supposée être :  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . En fait, il se forme une succession de complexes avec un nombre croissant de ligands. On peut modéliser le comportement de la solution en disant qu'au début du dosage, entre  $V_{\text{NH}_3} = 0$  et  $V_{\text{NH}_3} = V_{\text{eq}}/4$ , il se forme uniquement  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ . Puis, il se dans la suite du dosage,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ , et ce entre  $V_{\text{eq}}/4$  et  $V_{\text{eq}}/2$ . Puis il se forme  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  et enfin, lors de la dernière partie du volume ajouté, il se forme  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

## 2 Hydrométallurgie du zinc

✦ BUP 770, Bordas Espace, TS spécialité 2012 p133.

Remplir un transparent au fur et à mesure des étapes, en indiquant les espèces en présence et leur forme (comme dans le diapo)

### 2.1 Présentation de l'hydrométallurgie

**Le zinc** On va s'intéresser au zinc, produit à hauteur de 12 millions de tonnes par an (2010).

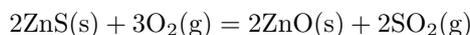
**Application : couverture des bâtiments, zingage** On emploie et façonne le zinc pour la couverture des bâtiments. A la surface se forme un oxyde qui lui donne sa couleur terne et un bonne résistance mécanique. *L'oxyde est le carbonate basique de zinc* ( $2\text{Zn}(\text{CO}_3)_3, \text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

**Application : galvanisation du fer** La moitié du zinc est utilisé pour la protection contre la corrosion du fer : c'est la galvanisation du fer. La galvanisation à chaud au trempé consiste à revêtir et à lier de l'acier (*alliage de fer et carbone*) avec du zinc en immergeant l'acier dans un bain de zinc en fusion à 450°C environ. Ce procédé ne consiste pas uniquement à déposer du zinc sur quelques micromètres à la surface de l'acier. Le revêtement de zinc est chimiquement lié à l'acier de base, car il se produit un processus de diffusion entre le zinc et le fer ou l'acier à 450°C. Quand on retire l'acier du bain de zinc, il s'est formé à sa surface plusieurs couches d'alliages zinc-fer sur lesquelles le zinc entraîné se solidifie.

**Application : formation d'alliages** Une proportion de 17% du zinc produit est utilisé pour fabriquer du laiton. Le laiton est un alliage de zinc et de cuivre, utilisé pour former des tubes et tuyaux, des pièces de fonderie, des pièces mécaniques comme les engrenages, de la boulonnerie, de la robinetterie, des pièces de serrurerie. On effectue aussi des alliages d'aluminium (Zamak, pièces automobiles).

**Dans la nature** Dans la nature, on le récolte sous forme de sulfure de zinc ou blende  $\text{ZnS}$ .

**Première étape : grillage** [Animation vidéo](#) La première étape de séparation du zinc à partir du minerai est de l'extraire de sa forme la plus répandue, la blende ou sulfure de zinc  $\text{ZnS}$ . Cela se fait par grillage, sous un chauffage intense. **ODG:** 900-950 C. De plus, la réaction crée un gaz toxique, le dioxyde de soufre *qui peut être utilisé pour la production de soufre ou d'acide sulfurique. Cela fait deux bonnes raisons de ne pas le faire au lycée.*



#### Préparation de la calcine

✦ BUP 770 (réduire les quantités) ou Bordas TS Spé p133.

*On réduit les quantités du BUP, mais pas trop pour voir les tests caractéristiques. Peser l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , de sels de fer III  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et de sels de cuivre II  $\text{CuO}$  (300 mg de chaque ? ou comme le Bordas). On peut aussi mettre de la silice  $\text{SiO}_2$  (représente la gangue), mais cela représente une filtration supplémentaire. On ne met pas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui est trop difficile à dissoudre.*

**Métallurgie du zinc** La métallurgie du zinc, à partir de la calcine (mélange d'oxyde de zinc et de divers autres oxydes) obtenue lors du grillage de minerai a pour but :

- de séparer le zinc des autres éléments présents,
- de réduire l'oxyde de zinc afin d'obtenir le métal zinc.

**Bonus : Pyrométallurgie** La métallurgie du zinc peut être réalisée à haute température  $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d'où le nom de pyrométallurgie) en utilisant, comme agent réducteur, le monoxyde de carbone CO, dans des installations de type haut fourneau. Le zinc obtenu, appelé zinc d'œuvre, a une pureté de 98,5%, insuffisante pour les utilisations courantes du zinc. Il doit subir une purification, appelée raffinage, qui consiste à le séparer de ses principales impuretés (plomb et cadmium), par distillation dans des colonnes, selon le procédé New Jersey. Après raffinage, le zinc a une pureté de 99,99%. Au niveau mondial, la pyrométallurgie est utilisée pour produire environ 10% du zinc de première fusion (le zinc de première fusion est obtenu directement à partir de minerai, il se distingue du zinc de deuxième fusion obtenu par récupération et recyclage).

### Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est la métallurgie effectuée en solution aqueuse. L'hydrométallurgie est également utilisée pour traiter des minerais pauvres de cuivre, les minerais d'uranium, de terres rares, mais c'est pour les minerais de zinc qu'elle connaît son plus grand succès et concerne une production importante 90% de la production mondiale de zinc de première fusion est obtenu selon cette technique. Elle se déroule en quatre étapes successives. **Vaut mieux pas toutes les donner d'un coup, et les rappeler à la fin.**

- une dissolution acide : appelée lixiviation,
- une précipitation des ions fer (III) ou fer (II),
- une purification par cémentation,
- une électrolyse qui donne un métal très pur

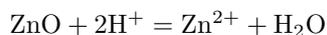
**Objectif** Le but des expériences de la leçon est d'obtenir le zinc métallique à partir de l'oxyde de zinc ZnO. Comparé à l'industrie où les opérations effectuées durent plusieurs heures pour augmenter le rendement, on va privilégier la rapidité. En conséquence, le rendement d'extraction du zinc est diminué.

## 2.2 Lixiviation en l'absence et en présence d'impuretés

**Réduction du zinc** Le zinc est sous forme d'oxyde, au n.o. (+II). Pour passer au métal Zn, on veut donc le réduire. La stratégie en hydrométallurgie, est de les transformer l'oxyde en ion  $\text{Zn}^{2+}$  et de les déposer sur une électrode par électrolyse. *Lancer l'électrolyse maintenant ?* Comment passer de ZnO à  $\text{Zn}^{2+}$  ?

**Définition : lixiviation** On appelle lixiviation l'extraction par dissolution chimique de certains constituants d'un minerai, convenablement pulvérisé. On l'utilise souvent pour extraire d'un minerai les métaux et les minéraux de valeur : cuivre, zinc, uranium...

**Réaction de la lixiviation** Pour cela, on utilise de l'acide sulfurique 2M. Le zinc va passer en solution selon :



### Préparation et lixiviation acide de la calcine

♣ BUP 770, vidéo : <https://youtu.be/dSpSXoIX7V8?t=232>

**Vidéo** On a introduit la calcine dans 10 mL d'eau. Sous agitation, on ajoute de l'acide sulfurique 2M. Il y a une forte élévation de la température. Quand l'expérimentateur arrête l'agitation, on voit que de la boue précipite au fond. La solution a la couleur bleue des ions cuivre (II) mais contient surtout du zinc(II) à hauteur de 100 g/L. Ensuite, la boue est filtrée : on récupère le filtrat, appelé lixiviat.

**Lixiviation** On dilue la "fausse" calcine dans 10 mL d'eau. Sous agitation, on ajoute de l'acide sulfurique 2M, à la pipette jusqu'à atteindre le pH initial désiré de 0.5-1, qu'on vérifie au papier pH. **NE PAS AJOUTER TROP D'ACIDE, sinon on ne pourra pas remonter à pH=5 pour la précipitation de la jarosite.** Il y a une forte élévation de la température. La solution a la couleur bleue des ions de Cu(II). *La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation de pH. En industrie, cette dissolution dure de une à quatre heures et 75 à 90% du zinc passe en solution.*

**Filtrage (optionnel)** La silice (et en pratique l'oxyde de plomb, peu soluble  $pK_s = 7,8$ , tout comme les métaux précieux or et argent, et la gnaque non carbonatée) sont en suspension, on filtre. *Si les filtrations des solides sont trop longues, vous pouvez mettre un peu de célite sur le Büchner pour faciliter la filtration.*

**Problématique des impuretés** Cependant, en pratique, on n'obtient pas uniquement de l'oxyde de zinc pur après grillage, mais de la calcine, c'est-à-dire un mélange de plusieurs oxydes (de zinc, de cuivre, de fer, de plomb, etc.) et d'autres impuretés (comme la silice). Il faut éliminer ces impuretés, sinon on risque de déposer d'autres éléments plus facilement réductibles que le zinc au moment de l'électrolyse.

### Mise en évidence des impuretés

On fait deux prélèvements de quelques mL dans des tubes à essais pour faire les tests caractéristiques, avec des tubes témoins préparés préalablement, pour bien montrer qu'on a les mêmes couleurs et permettre d'induire la présence de tel ou tel cation. On écrit les réactions des tests et la couleur des composés au tableau.

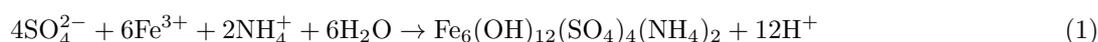
**Mise en évidence des ions cuivre II** Vidéo : <https://youtu.be/czm2pwjiftc?t=443> La présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est déjà annoncée par la couleur bleue de la solution. On les met en évidence à l'aide d'ions  $\text{I}^-$ . Sur un prélèvement de quelques mL de solution, on verse quelques gouttes de solution de KI. La réaction suivante lieu  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ . La présence de  $\text{Cu}^{2+}$  est caractérisée par l'apparition de la couleur brune du diiode (qui en présence d'empois d'amidon donne une coloration bleue) et la formation d'un précipité blanc d'iodure de cuivre (I),  $\text{CuI}$  qui en présence du diiode et des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , apparaît vert-jaune. **C'est une réaction d'oxydoréduction,  $E(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ , mais  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ V}$ , il faut prendre en compte le  $pK_s$  de  $\text{CuI}$  qui vaut 12.  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + 0,06pK_s = 0,88\text{V}$**

**Mise en évidence des ions fer III** Vidéo : [https://youtu.be/KuxY\\_zXue5U?t=100](https://youtu.be/KuxY_zXue5U?t=100) En présence d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , il se forme un complexe rouge  $\text{FeSCN}_2^+$ . *Le complexe  $\text{FeSCN}_2^+$  possède une couleur rouge sang. La couleur des complexes des métaux de transitions s'explique par des transitions électroniques de type d-d. Si le complexe est coloré alors que le métal ne possède pas d'électrons d, la couleur sera due à un transfert de charge du ligand vers le centre métallique. Alternativement, en présence d'ions hexacyanoferrate (II), il se forme un précipité de bleu de Prusse.*

↓ Comment purifier des impuretés ?

## 2.3 Purification

**Élimination des ions fer III par précipitation** On va commencer par éliminer les ions fer (III). La stratégie est de les faire précipiter et filtrer le solide. On pourrait passer en milieu basique et faire précipiter de l'hydroxyde de fer mais il est difficile à filtrer. On va donc plutôt former de la jarosite  $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4(\text{NH}_4)_2$  selon la réaction



La jarosite est une famille de composés de formule  $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4\text{M}_2$  avec  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{H}^+ \dots$  Il faut rendre le milieu plus basique pour la former. On ajoute  $\text{ZnO}$  amphotère qui sert de base ici et qui permet de plus de ne pas ajouter de nouvelles impuretés dans le mélange. En industrie, on ajouterait de la calcine. Cependant, il faut rester en milieu assez acide pour éviter de créer l'hydroxyde de fer qui traverserait le filtre. Notre objectif est un pH de 5.

### Élimination des ions fer III par précipitation

↗ BUP 770

**Obtention de la jarosite à pH contrôlé** Pour former une jarosite, on chauffe la solution vers 90 C. On ajoute alors du sulfate d'ammonium. On ajoute de l'oxyde de zinc pour augmenter le pH jusqu'à  $\text{pH} = 5$ . La quantité de  $\text{ZnO}$  à ajouter dépend des conditions de dissolution. Dans tous les cas, il ne faut pas dépasser un pH de 5 afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc. Sinon, ajouter de l'acide sulfurique 2 mol/L pour maintenir le pH à la bonne valeur. Un précipité brun-rouge de jarosite apparaît. La jarosite précipite sous forme d'un solide facilement filtrable selon la réaction suivante :  $4\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4(\text{NH}_4)_2 + 12\text{H}^+$ . *Industriellement, on n'ajoute pas de l'oxyde de zinc mais on remet de la calcine. Le filtrage suivant éliminera à la fois la nouvelle silice et la jarosite, et le cycle recommence. Le pH est maintenu à 5 pendant ce processus, d'où le nom de lixiviation neutre.*

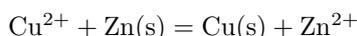
Vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=dSpSxoIX7V8&feature=youtu.be&t=232> On revient sur la vidéo

précédente. En fait cette étape avait déjà été effectuée avant la première filtration. La vidéo indique l'ajout d'un flocculant. On suspecte que c'est le sulfate d'ammonium qui permet de former la jarosite qui précipite rapidement au fond du bécher.

**Filtration** On filtre sur Buchner la jarosite et la solution obtenue est bleue. *Si on avait pas ajouté de sulfate d'ammonium, après filtration, la solution n'aurait pas été bleue, mais verte, cette couleur étant due à la présence, avec le bleu des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , d'une fine suspension, rouille, de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , qui a traversé le filtre. Au cours du temps, on constate la décantation de l'hydroxyde de fer (III) et la réapparition de la coloration bleue.*

**Test de l'absence des ions fer III** Un test similaire à l'aide d'ions thiocyanate ou hexacyanoferrate (II) montre l'absence, dans la solution, des ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Élimination des ions cuivre II par réduction : cémentation** Maintenant il reste les ions cuivre II (en pratique aussi  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). L'élimination de la plupart d'entre eux est effectuée par réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. Pourquoi le zinc ? En effet, le zinc est très réducteur (-0,76 V) et arrive à réduire tous les ions métalliques sauf  $\text{Mn}^{2+}$  (-1,17 V).. De plus, l'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. La réaction d'oxydoréduction est alors :



**Cémentation** Les métaux réduits se déposent sur les particules de zinc, d'environ trente micromètres de diamètre. Cette opération de purification est appelée cémentation.

#### Cémentation

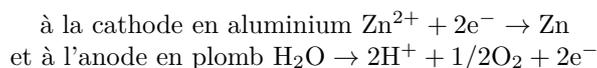
➤ Bordas p.133. après élimination des ions fer (III), ajouter environ 0,3 g de zinc en poudre. Après quelques secondes d'agitation, filtrer : le filtrat perd sa couleur bleue.

**Cémentation** Vidéo : <https://youtu.be/32XCdfJxLoU?t=79> On trempe une lame de zinc dans une solution de cuivre (II) La coloration bleue de la solution disparaît. Les tests précédents peuvent montrer l'absence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . *Si on rajoute de la soude  $\text{NaOH}$ , on peut tester la présence de  $\text{Zn}^{2+}$  avec l'apparition d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .*

**En industrie** La cémentation est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de une à huit heures). La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 25 à 50 kg/t de Zn produit. Une filtration sur toile très fine permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide, appelé ciment, est traité afin de récupérer les métaux contenus et en particulier le zinc.

## 2.4 Electrolyse

**Electrolyse** On réalise l'électrolyse de la solution purifiée est réalisée entre une cathode en aluminium et une anode en plomb. On fait un schéma des demi-piles avec les réactions mises en jeu. Les réactions suivantes ont lieu



Les impuretés métalliques plus réductrices que le zinc (donc de potentiel standard inférieur à  $E'(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$ ), non éliminées au cours de l'étape de cémentation, ne gênent pas l'électrolyse et restent en solution, comme pour le manganèse. D'autres ions comme  $\text{Mn}^{2+}$  qui restent dans la solution s'oxydent en  $\text{MnO}_2$  sur l'anode en Pb. On n'aurait pas pu effectuer l'électrolyse dès le début à cause de la réduction compétitive avec les autres cations.

#### Electrolyse

➤ BUP 770

**Mise en évidence des ions  $\text{Zn}^{2+}$**  Avant électrolyse, la présence, dans la solution, des ions  $\text{Zn}^{2+}$  peut être mise en évidence, sur un prélèvement dans un tube à essais, en ajoutant une solution diluée de  $\text{NaOH}$ . Il se formera un précipité de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , blanc, soluble, par formation d'un ion complexe, dans un excès de  $\text{NaOH}$ .

**Electrolyse** Vidéo : <https://youtu.be/LcU5miQbtNE?t=172> L'électrolyse de la solution purifiée est réalisée entre une cathode en aluminium et une anode en plomb. Mesurer le courant et chronométrer. Dans nos conditions expérimentales, l'intensité du courant est de 150 à 300 mA. *Pour augmenter la densité de courant, on peut chauffer à 40 °C* On observe un dégagement gazeux à l'anode (dioxygène) et le dépôt de zinc à la cathode. Ce dernier est difficilement visible en cours d'électrolyse. Il faut plusieurs dizaines de minutes pour constater visuellement la for-

mation de ce dépôt. *Pourquoi n'y a-t-il pas formation d'alliage sur la cathode ? A pH = 5, aluminium protégé par une couche d'oxyde*

**Aspect du dépôt** On peut s'attendre à ce que le dépôt ne soit pas uniforme car l'eau est légèrement réduite en dihydrogène à la cathode, ce qui forme des bulles. Vidéo : <https://youtu.be/y3WJFsr7HDY?t=354>

**Calcul de rendement** On pèse la plaque d'aluminium avant et après, en chronométrant et en mesurant le courant. On montre le principe du calcul au tableau, en s'inspirant des questions à la fin de [http://a.bougaud.free.fr/TS\\_Spe/hydrometallurgie\\_AB.pdf](http://a.bougaud.free.fr/TS_Spe/hydrometallurgie_AB.pdf)

**Recyclage de la solution** Après électrolyse, la solution peut être recyclée pour d'autres lixiviations. Un ajout de solution d'acide sulfurique, 2 mol/L, sera peut-être nécessaire pour obtenir une solution de dissolution possédant un pH de départ adéquat (0,5 à 1).

**Bonus : interprétation électrochimique, choix des électrodes** ⚡ Porteur pour des courbe i-e. Les anodes sont en alliage de plomb contenant de 0,3 à 1% de Ag, inattaquable en milieu sulfate. Le potentiel standard d'oxydoréduction du zinc étant de -0,76 V, à la cathode, le dégagement de dihydrogène devrait être prépondérant. La réduction du zinc n'est possible que du fait de la surtension importante du dihydrogène sur la cathode d'aluminium, qui dans les conditions de l'électrolyse, est supérieure à 0,8 V à partir d'une faible densité de courant. Le pH de la solution, initialement égal à 5, est tel que l'alumine qui recouvre naturellement l'aluminium n'est pas dissoute, ce qui permet de décoller plus facilement le zinc qui se dépose lors de l'électrolyse.

**En industrie** Industriellement, le zinc est obtenu dans les mêmes conditions. La cathode est en zinc ou en aluminium recouverte de zinc. L'anode est pour sa part constituée d'une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb PbO<sub>2</sub>. Le dépôt de zinc sur fer permet par ailleurs de protéger ce dernier (électrozingage). En industrie, la tension est comprise entre 3,2 et 3,7 V, avec une densité de courant de 400 à 700 A/m<sup>2</sup>. La consommation électrique est de 2 950 à 3 500 kWh/t de zinc produit. Zn se dépose sur la cathode d'où il est décollé, en général, toutes les quarante-huit heures par pelage (ou stripping). La production, par cellule, peut atteindre 3 t/jour avec, par cellule, jusqu'à quatre-vingt six cathodes de 1,6 m<sup>2</sup> (simple face). La consommation d'énergie est de 3 000 à 3 500 kWh/t de Zn produit. Le zinc obtenu très pur (99,995%) contient moins de 50 ppm d'impuretés, la principale étant Pb (qui provient des anodes). Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur.

## Conclusion

On a donc vu comment synthétiser et manipuler des composés chimiques inorganiques, qui forment les briques de base de la chimie et sont massivement utilisés au niveau industriel. Il est essentiel de comprendre et de maîtriser ces synthèses afin d'en optimiser le rendement, tant chimique qu'énergétique. Au niveau industriel, l'objectif est bien entendu de réduire les coûts de production, mais il est important de garder en tête l'impact environnemental de la chimie à toutes les échelles, et de chercher à respecter quand cela est possible les principes de la chimie verte.

**Ouverture** : On a utilisé l'ammoniac comme ligand. Comment synthétiser l'ammoniac.

## Compléments/Questions

### Passage

#### Plan

Prérequis : électrolyse, réaction acido-basique, oxydoréduction, tableau d'avancement.

Intro. Les éléments de la vie de tout les jours ne sont pas trouvés tel quel à l'état naturel, il a fallu les transformer. Exemple : Synthèse : succession de réactions chimiques contrôlées de manière à obtenir un produit. On a déjà vu les synthèses organiques. Les synthèses. Comment sont réalisées les synthèses dans l'industrie en laboratoire ? Deux exemples, métaux et complexes.

1) Synthèse des métaux à partir de leur minerai. 1) Présentation et contexte. On parle d'éléments natif : or/argent. Cependant, le cuivre est présent sous une forme oxydée : la cuprite Cu<sub>2</sub>O ou sous forme sulfurée : la chapo CuFeS<sub>2</sub>. Diapo sur les applications du cuivre (fil électriques, ...). Deux méthodes d'extraction du cuivre. Pyrométallurgie pour la version soufre. Hydrométallurgie, voie humide. Avantages/proportions sur le diapo. Monerai : roche contenant suffisamment du composé d'intérêt. 2) Lixiviation. Lixiviation en tas (percolation ??) à travers ? ou en cuve (dans de l'acide sulfurique). 3) Extraction. Avec le Fer, présentation des potentiels standard et écriture de la réaction. Ce n'est pas suffisamment pur pour les applications. Extraction par électrolyse ou électroextraction. Schéma sur diapo, anode

de plomb : oxydation de l'eau, cathode en Pas encore suffisant pour les fils électriques. il faut raffiner. 4) Raffinage, procédé à anode soluble. 99.98 pourcent de pureté en masse. Anode : cuivre impur. Cathode : cuivre pur. Besoin d'un générateur. Au cours de la réaction anodique, l'anode se consomme progressivement. Rendement faradique de l'expérience.  $Q_{tot} = i\Delta t = 2F\Delta m/M_{Cu}$ . On arrête le chronomètre et on pèse l'anode avant et après l'expérience. Calcul en live. Pour les industriels, on trouve 95 pourcent. Limité par réactions parasites, processus non faradiques : effets résistifs.

II) 1) Définition. Les complexes. Complexe : édifice polyatomique constitué d'un atome central auquel sont liés des molécules appelées ligands. L'atome/ion central doit pouvoir accepter un doublet électronique. Les ligands doivent posséder au moins un doublet non liant. On peut distinguer les ligands monodentates  $H_2O$  et les ligands ambidentates  $SCN^-$  et polydentates. Liaisons : ce ne sont pas des liaisons covalentes mais des liaisons de coordination, le doublet d'électron est intégralement apporté par le ligand. Indice de coordination. 2) Synthèse. Définition de la constante de complexation. Exemple du tétraaminecuivre (II). Utiliser pour doser la teneur en nitrate de l'eau. Manip : synthèse du tétraaminecuivre (II) sous hotte. Ajoute de l'éthanol car le complexe y est moins soluble, on veut le faire précipiter. Calcul de rendement d'extraction avec un tableau d'avancement tracé au tableau.

Conclusion : application des complexes, dans l'industrie, chimie verte.

## Questions

- **Hydrométallurgie du zinc** Electrolyse : pourquoi ces électrodes ? Couples ? Surtensions ? Listez l'ensemble des réactions possibles sur chaque électrode ?  $PbO_2$  c'est quoi ? Courbe IE d'un couple avec passivation ? Pourquoi s'arrêter à  $pH = 5$  lors de la neutralisation ? Pourquoi les industriels ne veulent pas de l'hydroxyde de fer (III) ?
- **Test des ions  $Cu^{2+}$**  , c'est quoi comme réaction ? Quels couples mis en jeu ? Potentiels standards ?
- **L'hémoglobine**, c'est quoi ? Ca sert à quoi ? Ce que vous avez représenté c'est l'ensemble de la molécule ? À quoi sert cette partie ? Quels sont les complexes de l'hémoglobine ? Pourquoi y-a-t-il compétition entre la molécule  $O_2$  et la molécule de  $CO$  ?
- **Autour des complexes** Ecrire la configuration électronique de l'ion  $Fe^{3+}$ . Quelle théorie est utilisée pour décrire la structure électronique d'un complexe ? L'expliquer. En considérant le cas champ fort, donner sa configuration électronique. Qu'est-ce que le paramètre de champ cristallin ?
- Quelle proportion de  $ZnO$  dans le mélange préparé ?
- Calcul d'un rendement d'hydrométallurgie possible ? Rendement faradique ?
- Pourquoi le test caractéristique des ions  $Cu^{2+}$  a été fait avec I- ? Justification cinétique lente de l'apparition de la couleur jaune.
- Synthèse inorganique industrielle répandue ? Synthèse ammoniac, engrais azotés.
- Pourquoi n'y a-t-il pas formation d'alliage sur la cathode ?  $pH = 5$ , aluminium protégé par une couche d'oxyde.
- Diagramme E-pH. ?
- Géométrie des complexes : Td, Oh, plan carré, distorsion Jahn Teller. Comparaison des  $\lambda_{max}$  en fonction des ligands.
- effet chélate, nombre coordination courant.
- Magnétisme du complexe synthétisé.
- Qu'est-ce que le béton ? Comme c'est un mélange plutôt complexe et que les réactions chimiques le sont aussi, pas besoin de connaître le détail mais connaître quelques grandes lignes.
- Qu'est-ce qu'une céramique ? Un verre ? Un matériau composite ?
- Qu'est-ce qu'un frittage ? Un verre fritté ? Frittage = procédé de cuisson d'une poudre compactée à une température inférieure à la fusion. La majorité des céramiques sont frittées. A l'inverse, une vitrocéramique a été fondue puis vitrifiée en solidifiant. Pour le carrelage de la paillasse par exemple, on peut distinguer deux couches : le carreau fritté (par une première cuisson) en-dessous, qui donne la forme et les propriétés mécaniques puis une couche d'émail (= vitrifié avec une deuxième cuisson) au-dessus qui donne l'aspect extérieur et l'étanchéité. A propos des céramiques : on peut noter que les techniques sont parfois très anciennes (des poteries de l'Antiquité à la porcelaine des assiettes de grand-mère) mais que c'est aussi un domaine de recherche et d'innovation très actif avec des matériaux techniques et une multitude d'applications (prothèses, supraconducteurs, isolants électriques...)

- Existe-t-il des polymères inorganique? Oui : polysilane (contient Si et H), silicone (avec de l'oxygène en plus), zéolithes (polymères d'aluminosilicate)
- Qu'est-ce qu'un oxyde? Un carbure?
- Synthèse  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vers  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , pourquoi à chaque fois que l'on rajoute un équivalent de (en) les pics se décalent vers la gauche? Quel type de transition? Comment le prouver? Unité et valeur du coefficient d'extinction molaire? Pourquoi réaction totale? Ça aurait marché avec  $\text{Cu}^{2+}$  au lieu de  $\text{Ni}^{2+}$ ?  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  a-t-il quelque chose de particulier?
- Nomenclature des complexes chiraux? Que signifie beta?
- Pourquoi avoir placée l'hydrométallurgie du zinc avant les complexes? N'est-ce pas perturbant pour un élève de voir des complexes dans cette synthèse avant le cours sur les complexes?
- Autour de la synthèse des complexes du cuivre. Vous avez écrit dans votre équation bilan que l'élément cuivre était présent sous la forme d'ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  alors que vous avez rajouté une poudre solide de sulfate de cuivre pentahydraté solide. Expliciter.

Pourquoi n'a-t-on pas 100 pourcent de rendement dans le procédé à anode soluble? Il peut y avoir d'autres métaux qui viennent se déposer à la cathode.

Précaution sur les manip avec les métaux? Traitement des déchets.

Pourquoi pyrométallurgie est dominant? Hydrométallurgie pas utilisable si les températures ne s'y prêtent pas (Chili).

Comment l'ampérage a été choisi pour l'expérience? Si on augmente le courant, on réduit l'eau en  $\text{H}_2$  à la cathode, bulles de gaz, le cuivre devient pulvérulent, pas de propriété mécanique exploitable.

D'où vient la surestimation du rendement? Il peut rester de l'eau sur la plaque, il faut la mettre à l'étuve.

Quand on utilise du plomb, pourquoi le plomb est pas oxydé alors que son E standard est très faible? Le plomb est passivé, à la surface c'est donc une anode en oxyde de plomb. La couche est bien protectrice, c'est pour ça qu'on l'utilisait pour les canalisations.

Alliage de cuivre? Bronze : cuivre-étain. Laiton : cuivre-zinc.

NB : les complexes sont au programme de la STL.

Alternative : dichlore par électrolyse.

Réduire un oxyde c'est dur car ils ne sont pas conducteurs.

Complexes bioinorganique? La découverte de la structure de l'ADN par Watson et Crick a montré le rôle structurant des unités phosphates sous forme polymérique. Inorganique? Hémoglobine? Transporte, sa fonction principale est de transporter l'oxygène des poumons vers les organes

Lors de la filtration, il peut y avoir du produit encore solubilité, ce qui baisse le rendement. Vérifier que l'électrolyse est au programme.

## Commentaires

Donner plus d'exemples de complexes. Incertitudes.