

# LC05 – SYNTHÈSES INORGANIQUES (L)

12 janvier 2016

Samuel BOURY & Nicolas AUVRAY

- *J'lui trouve un goût de pomme.*

- *Y'en a.*

*Les Tontons Flingueurs*, MICHEL AUDIARD

## Niveau : Lycée

## Commentaires du jury

## Bibliographie

- |  |   |
|--|---|
| ↻ <i>JFLM 2</i> , <b>ch11</b>                                  | → Tout sur le trioxalatoferate de potassium             |
| ↻ <i>100 manips de chimie orga et inorga</i> , <b>Mesplède</b> | → Propriétés complexantes de l'ammoniac                 |
| ↻ <i>Microméga TS Spé</i> , <b>ch10</b>                        | → Métallurgie du zinc et anodisation de l'aluminium     |
| ↻ <i>BUP 770</i> , <b>Une vie de zinc</b>                      | → Métallurgie du zinc, expérience + explications        |
| ↻ <i>BUP 790</i> , <b>Une vie d'aluminium</b>                  | → Anodisation de l'aluminium, expérience + explications |
| ↻ <i>Métallurgie</i> , <b>Dunod</b>                            | → Pour tout savoir sur le zinc et sur l'alu             |
| ↻ <i>Chimie industrielle</i> , <b>Perrin</b>                   | → Culture générale, je l'ai pas utilisé                 |

## Prérequis

- Réactions acido-basiques
- Réactions d'oxydo-réduction
- Quelques notions de synthèse organique, pour mon intro

## Expériences

- ☞ Complexation des ions cuivre par une solution d'ammoniac
- ☞ Synthèse et irradiation du trioxalatoferate de potassium
- ☞ Hydrométallurgie du zinc
- ☞ Traitement de surface de l'aluminium

## Table des matières

<b>1 Synthèse d'un complexe : le trioxalatoferate de potassium</b>	<b>2</b>
1.1 Présentation du complexe et de l'expérience . . . . .	2
1.2 Synthèse . . . . .	2
1.3 Utilisations en photochimie . . . . .	3
<b>2 Hydrométallurgie du zinc</b>	<b>3</b>
2.1 Présentation et avantages de l'hydrométallurgie . . . . .	3
2.2 Grillage de la blende . . . . .	3
2.3 Lixiviation en l'absence et en présence d'impuretés . . . . .	4
2.4 Purifications et électrolyse . . . . .	4
<b>3 Protection de l'aluminium</b>	<b>5</b>

## Introduction

La synthèse de molécules et de composés est une des applications principales de la chimie. Si la synthèse de composés organique 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.

Il est nécessaire pour le chimiste d'avoir à sa disposition les produits de base de la chimie, qui ne sont pas toujours disponibles naturellement. Ils doivent être extraits ou bien synthétisés : exemple de l'ammoniac.

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.)

### Complexation des ions cuivre par une solution d'ammoniaque

➤ Mesplède p 225

⊖ 1 min

L'ammoniaque à 1 mol/L, au goutte à goutte dans une solution contenant des ions cuivre, forme d'abord un précipité  $Cu(OH)_2$ , puis un complexe ionique, l'ion tétraammine cuivre (II).

On n'a pas le loisir ici d'utiliser différents solvants pour effectuer des extractions ; il va falloir jouer sur l'acidité, le potentiel ou la température de la solution, et éventuellement sur la solubilité et le caractère solide d'un composé pour le séparer par filtration.

## 1 Synthèse d'un complexe : le trioxalatoferate de potassium

➤ JFLM 2, chapitre 11

### 1.1 Présentation du complexe et de l'expérience

Le complexe :

- Formule brute  $K_3Fe(C_2O_4)_3$
- Sous forme ionique, l'ion ferrioxalate est un complexe formé d'un cation métallique  $Fe^{3+}$  et de trois ligands oxalate  $C_2O_4^{2-}$ . L'ion a donc une charge  $-3$  et forme un sel solide avec trois ions potassium  $K^+$ .

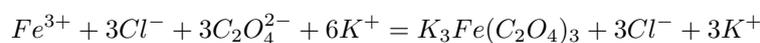
Pour synthétiser ce complexe, on va utiliser des techniques liées à la solubilité des réactifs et des produits en solution aqueuse.

On mélange deux sels, l'un contenant les ions métalliques fer (III) et l'autre contenant le ligand oxalate. Ces sels sont bien sûr électriquement neutres donc on va avoir des ions spectateurs, il faut pouvoir les séparer du complexe produit à la fin de la réaction.

Il y a donc deux étapes à la synthèse : production du complexe, puis séparation du complexe et des autres produits potentiels.

On utilise  $FeCl_3$  et  $K_2C_2O_4$  comme réactifs. Il va y avoir un excès d'ions potassium qui peut former le produit secondaire  $KCl$ .

La réaction s'écrit :



### 1.2 Synthèse

#### Synthèse du ferrioxalate de potassium

➤ JFLM2 p.194

⊖ 10 min + recristallisation

- Les deux refroidissements peuvent prendre un peu de temps (en particulier la reci), donc il est mieux de garder l'explication pour quand il faut attendre, et de faire l'expérience d'UV avec du produit déjà prêt et sec, quitte à refaire des UV en fin de séance s'il reste du temps
- Ne pas oublier de garder le complexe à l'abri de la lumière

## 1.3 Utilisations en photochimie

Pourquoi synthétiser ce complexe ? Il est sensible à la lumière.

### Irradiation du complexe sous UV

🔗 JFLM2 p.206

⌚ 5 minutes

- Idem, expliquer pendant que ça tourne parce que c'est un peu long (surtout si la lampe n'est pas encore chaude!)  
 - Attention avec cette lampe à UV ! Elle crache beaucoup et il ne faut surtout pas que des UV puissent être vus sans protection. Garder une paire de lunettes anti-UV en plus pour le jury si il veut jeter un coup d'œil. Il y a des lampes moins puissantes qui peuvent être utilisées, mais sous deux conditions : il faut être en solution sinon c'est pas assez puissant, et du coup il faut des tubes à essais qui laissent passer les UV (pas le cas du Pyrex).  
 Pt de vue de JFLM : il faut savoir présenter une expérience même dangereuse, on sera éventuellement valorisés si on est parfaits du côté de la sécurité (sensibilisation des élèves, etc.)

Le complexe passe d'une couleur verte à une couleur jaune. On peut mettre une goutte de soude et voir que dans l'échantillon initial c'est du fer (III) (couleur rouille) alors qu'après UV c'est du fer (II) (couleur gris-vert).

Le ferrioxalate est un *actinomètre*, utile pour déterminer la puissance d'un rayonnement. Pour cela, on doit connaître le rendement quantique (c'est à dire la fraction du rayonnement transformant effectivement le composé, pour une longueur d'onde donnée) avec précision. Il est possible de mesurer le rendement quantique d'un actinomètre à l'aide d'un autre actinomètre de rendement quantique connu (par exemple une solution de  $I^-$  et  $IO_3^-$ ).

La solution de ferrioxalate est appelée actinomètre de Hatchard et Parker.

Remarques diverses et intéressantes sur l'actinométrie en bas de page 213 de JFLM 2.

↓ *Après la synthèse à proprement parler, on peut aussi avoir à extraire et purifier un élément.*

## 2 Hydrométallurgie du zinc

🔗 BUP 770, poly du TP12 et Microméga TS Spé p.142

### 2.1 Présentation et avantages de l'hydrométallurgie

La synthèse inorganique est aussi l'extraction et la purification d'un élément non composé (tel qu'un métal) à partir d'un minerai. C'est essentiel dans le cas de la chimie industrielle.

On va s'intéresser au zinc, produit à hauteur de 12 millions de tonnes par an (2010). Il est très utilisé pour la galvanisation du fer et pour la formation d'alliages (laiton, bronze, alliages d'aluminium), ainsi que dans les piles alcalines.

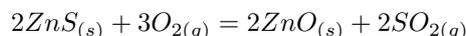
Dans la nature c'est du sulfure de zinc, il y a plusieurs possibilités pour le produire sous forme zinc : pyrométallurgie ou hydrométallurgie. Dans les deux cas le grillage des sulfures est polluant (production de  $SO_2$ ) et la dépense énergétique est équivalente (dans le second cas une électrolyse est nécessaire). En fonction des conditions particulières et des objectifs recherchés, l'industrie peut choisir l'une ou l'autre voie.

NB : Il existe une méthode d'hydrométallurgie moderne moins répandue qui évite la production de  $SO_2$ . Au lieu de produire de l'oxyde de zinc on produit du sulfure de zinc à la première étape du processus.

### 2.2 Grillage de la blende

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  $ZnS$ .

Cela se fait par grillage, sous un chauffage intense. La réaction crée un gaz toxique, le dioxyde de soufre. Cela fait deux bonnes raisons de ne pas le faire au lycée...



Le but des expériences que je vais réaliser dans la leçon est d'obtenir le zinc métallique à partir de l'oxyde de zinc  $ZnO$ .

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

Il va falloir réduire le zinc (puisque qu'il est pour le moment oxydé). On peut le faire directement, en pyrométallurgie. En hydrométallurgie, on va d'abord essayer de préparer une solution contenant les ions  $Zn^{2+}$  et de les déposer sur une électrode par électrolyse.

Comment passer de  $ZnO$  à  $Zn^{2+}$  ?

### ☞ Lixiviation acide de $ZnO$ pur

🔧 Poly TP12

⌚ 30 secondes à tout casser

Dans un tube à essais, un tout petit peu de  $ZnO$  dans deux cm d'eau, ça ne se dissout pas (et ce n'est pas un problème de dissolution et de saturation, on en a pas mis assez pour ça). En revanche, on ajoute sous la hotte de l'acide sulfurique 9 mol/L, la dissolution est immédiate.

Explication :  $ZnO$  c'est  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$ , qui est une base forte conjuguée à  $HO^-$ . En milieu très acide, on peut transformer  $O^{2-}$  et libérer  $Zn^{2+}$  selon



Problème : dans la vraie vie, on a pas obtenu de l'oxyde de zinc pur 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 s'en débarrasser, sinon on risque de déposer d'autres éléments plus facilement réductibles que le zinc au moment de l'électrolyse.

### ☞ Préparation et lixiviation acide de la calcine

🔧 BUP 770

⌚ 5 min

- On prépare un mélange de solides contenant  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$  ( $Fe_2O_3$  est trop difficile à dissoudre) et de la silice et on le verse dans un bécher d'acide sulfurique dilué à 2 mol/L, sous agitation. Il y a une forte élévation de la température.
- La silice (et dans la vraie vie  $PbO$ ) sont en suspension, on filtre. La solution obtenue est bleue. On peut faire deux prélèvements en tube à essais pour mettre en évidence les ions cuivre (avec la même manip qu'en début de leçon, et de toute façon c'est bien bleu) et les ions fer (III) (avec  $KSCN$ ).

## 2.4 Purifications et électrolyse

Maintenant il faut éliminer les ions fer (III). L'idéal serait de les faire précipiter et filtrer le solide. On pourrait faire de l'hydroxyde de fer mais il serait mal filtré. On va donc plutôt former de la *jarosite*  $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2$ . Il faut rendre le milieu plus basique pour la former, mais cependant rester en milieu acide pour éviter de créer l'hydroxyde de fer qui traverserait le filtre. Notre objectif est un pH de 5.

### ☞ Élimination des ions $Fe^{3+}$

🔧 BUP 770

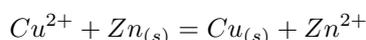
⌚ 10 min

- On ajoute au filtrat du sulfate d'ammonium et on chauffe au bec Bunsen.
- On ajoute de l'oxyde de zinc pour remonter le pH jusqu'à 5 (on teste au papier pH).
- On filtre, on peut tester au  $KSCN$ .

### Lixiviation neutre

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.

Maintenant il reste les ions cuivre, on peut purifier la solution par *cémentation*. Il est possible de réaliser la réaction d'oxydoréduction suivante :



### Cémentation

⚡ Microméga p.143

⊖ 1 min

On ajoute du zinc solide pur, on agite un peu, on filtre : le filtrat n'est plus bleu.

Même si la purification n'est pas parfaite, on peut faire l'électrolyse dans notre cas parce qu'on va reformer du  $\text{Cu}^{2+}$ ..

Enfin, on peut obtenir le zinc solide par électrolyse. On ne va pas le faire ici parce que la jarosite est boueuse et que la filtration se fait très mal : du coup c'est très difficile de récupérer beaucoup de solution. En plus, l'électrolyse se fait, industriellement, sur électrode d'aluminium, avec oxydation de l'eau en dioxygène à l'anode en plomb : et c'est trop long à faire en leçon. Une autre possibilité est de faire l'électrolyse sur des électrodes de cuivre, c'est très très rapide, mais c'est un peu stupide parce que ça revient à défaire la cémentation précédente.

↓ *On peut aussi avoir besoin d'amplifier un phénomène naturel comme l'oxydation dans le but de synthétiser une grande quantité de produit, ou bien d'en synthétiser de meilleure qualité/pureté.*

## 3 Protection de l'aluminium

⚡ Microméga TS Spé p.144, et plein de détails sur comment ça marche vraiment dans le BUP 790

L'aluminium est utilisé dans de très nombreux domaines, et il a la particularité de s'oxyder en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , très résistante, à l'air libre.

Il est possible d'anodiser le métal pour former une couche d'alumine épaisse, donc très résistante.

### Anodisation de l'aluminium

⚡ Microméga TS Spé p.144

⊖ ?

En préparation, on oxyde l'aluminium pendant pas mal de temps dans l'acide sulfurique pour créer une couche oxydée contenant des ions  $\text{Al}^{3+}$ . On nettoie ensuite à l'ammoniac pour former de l'hydroxyde d'aluminium.

En leçon, on plonge la lame d'aluminium dans l'aluminon chaud, qui va former un complexe coloré avec l'hydroxyde d'aluminium, sur une surface plus importante que celle anodisée. Ensuite on plonge la lame dans un bécher d'eau bouillante, ce qui va transformer l'hydroxyde d'aluminium en alumine (toujours colorée par l'aluminon).

La partie non anodisée part très facilement, alors que l'autre a été traitée sur une épaisseur plus importante et est très résistante.

## 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.