

LC 5 : Synthèse Inorganique (lycée)

Piot-Durand Hélène & Thibaut Clarté

Et maintenant je vais jouer avec l'hydrogène ! Il n'est jamais rien arrivé de mauvais avec la combustion de l'hydrogène...

Mark Watney, Seul sur Mars

Prérequis :

- Oxydoréduction
- Spectroscopie UV visible, loi de Beer Lambert
- Tableau d'avancement
- Notions de cinétique
- Modèle de Lewis

Bibliographie :

JFLM 1 & 2: cf toutes les expériences

Perrin, Scharff, *Chimie industrielle* : quantités de procédés y sont décrits rigoureusement (p 453)

Philibert, Vignes, Bréchet, Combrade, *Métallurgie* : plus spécifiquement pour les différentes synthèses métalliques (pp 145 & 219)

BO : le titre de la leçon est une entrée *verbatim* du programme des TSTL

Pérez, *Optique* : pour faire tenir la pile de livre

Expériences :

- ❖ Electrolyse du sulfate de cuivre (JFLM 2 p 225)
- ❖ Réduction de CuO par le dihydrogène (JFLM 2 p 221)
- ❖ Préparation du tétraaminecuivre II (JFLM 1 p129)

Plan :

I- Synthèse d'un métal : le cuivre

- 1) Préambule sur les métaux
- 2) Présentation d'une synthèse industrielle du cuivre à partir de minerai d'oxyde
- 3) Détail d'une étape de la synthèse : l'électrolyse
- 4) Une méthode alternative : réduction par le dihydrogène

II- Synthèse d'un complexe du cuivre

- 1) Les complexes, une présentation
- 2) Protocole de la synthèse du tétraamminecuivre II
- 3) Etude de la réaction, calcul de rendement

Introduction

La plupart des matériaux dont nous faisons usage (regardez autour de vous !) ne sont pas disponibles tels quels dans notre environnement. Ceux-ci sont parfois extraits mais le plus souvent synthétisés à partir d'autres espèces. Ce fait, si évident qu'il ne suscite guère de réaction, est pourtant une nouveauté au regard de l'Histoire. La maîtrise progressive de techniques de transformations chimiques fut un facteur décisif d'évolution des conditions de vie de l'être humain (cuisson, poterie, métallurgie, synthèse minérale & organique...).

Synthèse chimique : ensemble de réactions chimiques contrôlées permettant à un opérateur d'obtenir un ou plusieurs produits d'intérêt.

Ex : le procédé Chlore-Soude qui produit ces deux substances à partir de la saumure

Ici on s'intéressera spécifiquement à des synthèses de *produits inorganiques*, ie de molécules dénuées de liaisons C-H.

Dans cette leçon, nous nous intéresserons à quelques procédés de synthèse inorganiques faisant intervenir l'élément cuivre. Ce matériau d'intérêt stratégique est obtenu à partir de minerais oxydés mais est également à la base de nouvelles synthèses inorganiques comme celles de complexes (nouvel édifice chimique que nous caractériserons à cette occasion).

I – Exemple de la synthèse de cuivre

1) Préambule sur les métaux

La plupart des métaux présents dans le sol ne le sont pas à l'état pur, pour les rares exceptions on parle d'éléments natifs. Du fait de leur nature chimique et de l'environnement terrestre actuel, l'immense majorité des métaux est présente sous forme oxydée avec l'oxygène ou le soufre. On citera une exception notable : l'or présent à l'état natif dans le minerai (c'est aussi le cas pour certains minerais d'argent).

Minerai : roche contenant suffisamment de substances d'intérêt pour justifier son exploitation.

Ex : l'hématite (Fe_2O_3 + traces de titane, manganèse ...) dont on extrait le fer

On notera donc qu'une roche peut perdre ou gagner son caractère de minerai suivant le cours la bourse.



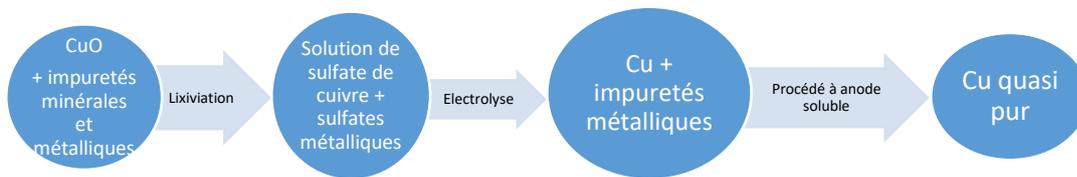
L'obtention de métaux passera donc d'une part par la séparation physique des oxydes métalliques du reste du minerai puis par leur réduction.

Le cuivre est principalement présent à l'état oxydé sous forme de sulfures ou d'oxydes et est alors associé à divers autres métaux sous forme d'impureté (Au, Ag, Pb, Ni...). Il est utilisé à l'état de très haute pureté pour les installations électriques du fait de sa faible résistivité. On notera que le minerai extrait ne contient généralement pas plus de 5% de cuivre en masse (c'est même rarissime, la proportion en masse n'atteint même pas 0.5% en moyenne...).

2) Présentation d'un procédé industriel : l'obtention du cuivre métal

On présentera ici les principales étapes d'une synthèse du cuivre à partir de minerai d'oxyde de cuivre.

NB : Les synthèses du cuivre sont multiples suivant le choix du minerai initial, de la voie choisie (pyro ou hydrométallurgie), du degré de pureté souhaité ...



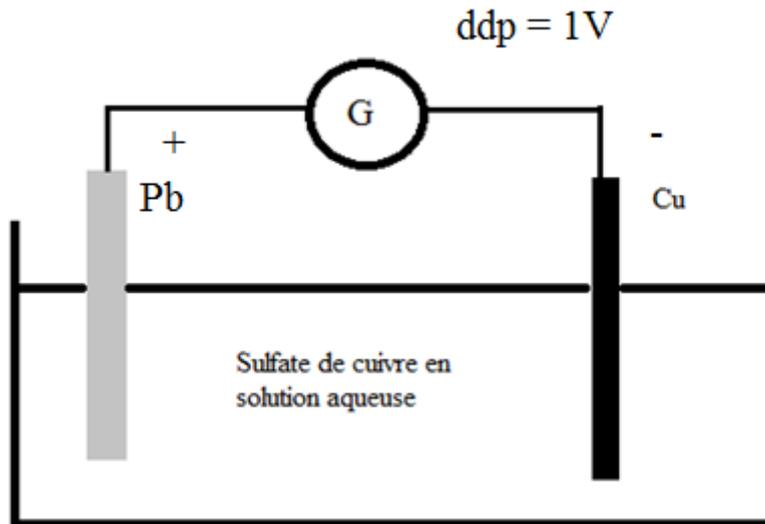
- ❖ La **lixiviation** consiste à attaquer le minerai par de l'acide sulfurique (éventuellement en arrosant les tas de minerai) de sorte à récupérer une solution aqueuse contenant principalement des ions cuivre Cu^{2+} , sulfate, et des traces d'ions métalliques. On produit de l'eau et des boues siliceuses acides (seul sous-produit un peu difficile à valoriser...)
- ❖ De cette solution, on extrait du cuivre métallique par réduction des ions cuivre. Cette réduction peut être réalisée par **électrolyse** du sulfate de cuivre (on oxyde l'eau) :



Là encore les sous-produits sont facilement valorisés.

- ❖ Le cuivre obtenu ainsi est pollué par toutes sortes de métaux (dont certains peuvent présenter un intérêt commercial tel l'or ou l'argent). Pour purifier le cuivre on réalise alors un **procédé à anode soluble** qui fournit un cuivre de très haute pureté (de l'ordre de 99.98% en masse). Le procédé consiste à oxyder une électrode de cuivre impur et à réduire les ions cuivre sur une électrode de cuivre pur. Les autres métaux, pour des raisons cinétiques, ou bien ne sont pas oxydés ou bien ne sont pas réduits, in fine seul le cuivre se dépose sur la cathode.

3) Electrolyse du sulfate de cuivre



Dans ce procédé l'anode est composée de plomb et n'est pas attaquée (il s'y réalise l'oxydation de l'eau), la cathode est faite de cuivre pur, toutes deux trempant dans une solution de sulfate de cuivre (assez concentrée) acidifiée. On impose une différence de potentiel adaptée à la réaction (pour n'oxyder que le cuivre à l'anode).

A l'anode : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 2\text{H}^+_{(aq)} + 0,5 \text{O}_{2(g)} + 2e^-$

A la cathode : $2e^- + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} = \text{Cu}_{(s)}$

Electrolyse du sulfate de cuivre :

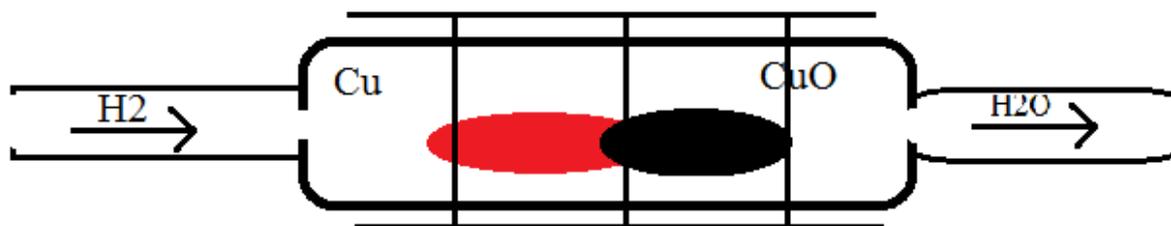
On se propose de mettre en évidence ce procédé par une expérience où le sulfate de cuivre est pur (industriellement on aurait d'autres ions métalliques en solution).

Une ddp de 1 V est imposée entre les deux électrodes préalablement décapées et pesées (pour le plomb il s'agit de vérifier éventuellement qu'elle ne subit pas d'attaque). Normalement on doit voir le dioxygène se former à l'électrode de plomb.

On relève le courant et au bout d'une dizaine de minute les électrodes sont retirées, lavées à l'eau puis à l'acétone, séchées et pesées. Il est possible de déterminer alors un rendement faradique.

4) Procédé de réduction de l'oxyde de cuivre par le dihydrogène

On a vu qu'une des principales étapes de la synthèse du cuivre consistait en sa réduction. Plutôt que d'utiliser un procédé électrochimique on pourrait choisir d'employer l'hydrogène pour réduire l'oxyde de cuivre.



L'équation de réaction est : $\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Réduction de l'oxyde de cuivre par le dihydrogène :

On introduit du dihydrogène gazeux en flux continu dans un tube contenant l'oxyde, le circuit a été préalablement purgé de son air et est conçu pour le demeurer (avis aux amateurs le seuil d'explosion du H_2 dans l'air est de 5%)

Afin de favoriser cinétiquement cette réaction on chauffe l'oxyde de cuivre à 900 K. On observe de la condensation en sortie de l'appareil tandis que l'oxyde de cuivre, de noir qu'il était prend une couleur rouge signe de sa réduction. Au moment de la réduction, le flux de dihydrogène est considérablement diminué en sortie. En comparant les masses on détermine le rendement, proche de 1.

NB : si vous ne voulez pas utiliser H_2 , ou bien s'il n'y en a pas le jour J (probable) vous pouvez remplacer cette expérience par une cémentation (procédé alternatif d'usage réel, illustré par l'expérience du JFLM 2 p 223)

La méthode peut paraître alléchante (cf les sous-produits « sympathiques ») mais l'usage du dihydrogène (coûteux et dangereux) ne plaide pas en sa faveur. On notera, en outre, qu'on a travaillé avec du CuO pur, ce qui rend la comparaison avec la méthode industrielle fantaisiste.

En réalité, cette méthode n'est pas utilisée industriellement pour la synthèse du cuivre métallique. Néanmoins, on retiendra que la réduction d'oxydes métalliques par le dihydrogène ou le monoxyde de carbone est couramment utilisée pour la synthèse du fer, du nickel ou de l'uranium par exemple.

TR : Il a donc été proposé quelques procédés industriels de synthèse du cuivre métallique. Ce cuivre peut aussi être à l'origine de nouvelles synthèses inorganiques réalisées cette fois à l'aide de produits purs et non de substances naturelles. On s'intéressera ici à l'élaboration d'un nouveau type d'édifice chimique, le complexe.

II- Synthèse d'un complexe du cuivre

1) Les complexes, présentation

Stricto sensu, est un complexe tout édifice d'atomes ou d'ions liés par des interactions faibles. Ici on donnera à ce terme un sens plus restrictif.

Complexe chimique : Edifice chimique résultant de l'interaction faible (ie plus faible qu'une liaison covalente) entre un atome ou cation métallique (dit central) et une ou plusieurs molécules (neutres ou anioniques) appelées ligands.

Ex : l'hexaaquafer (II)

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⁻ peut céder un doublet

Denticité : Nombre maximal de liaisons faibles que peut établir un ligand avec un métal

Ex : l'ion oxalate est bidentate

L'équation générale de formation d'un complexe est : $mL^{q-} + MP^{p+} = ML_m^{p-q}$ où M est l'atome central et L le ou les ligands

Ex : $Fe^{2+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} = [Fe(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$

Les complexes ont *mille* applications: indicateur coloré, solubilisant, médicaments ...

2) Protocole

On se propose de synthétiser un complexe du cuivre le tétraamminocuire (II) d'une très jolie couleur bleue (bleu céleste d'après JFLM)

Ce complexe a pour atome central l'ion cuivre et pour ligands quatre molécules d'ammoniaque chacune monodentate (un seul doublet non liant peut être engagée dans une liaison)

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

Synthèse d'un complexe ammoniaqué du cuivre :

Pour cela on mélange une solution de sulfate de cuivre à une solution d'ammoniac assez concentré (on procède à l'opération sous hotte de peur de suffoquer le jury). On ajoute en outre du sulfate d'ammonium pour éviter la formation d'hydroxyde de cuivre.

L'équation de réaction est : $4NH_3_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$

3) Analyse

On écrit le tableau d'avancement, le réactif limitant est ici l'ion cuivre

L'avancement, et donc le rendement de la réaction, est déterminé à l'aide d'une mesure d'absorbance (pour cela on peut être amené à diluer avec une solution d'ammoniaque, le blanc doit être fait avec une solution semblable), on doit trouver un excellent rendement.

Conclusion

Aussi a-t-on pu, au cours de cette leçon nous intéresser à deux grands types de synthèses inorganiques que sont la synthèse de métaux et celles de complexes métalliques. Un procédé de synthèse industrielle a été présenté et commenté de même que la nouvelle notion de complexe chimique. Une suite possible de cette leçon consisterait à analyser des procédés de synthèses organiques ou inorganiques par le prisme de la chimie verte, enjeu majeur de la chimie moderne.