

LC04 - Synthèses inorganiques

Niveau: Lycée (Tle STL)

Pré-requis: Spectrophotométrie, Electrolyse, oxydoreduction

Bibliographie:

- [1] <https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/mod/resource/view.php?id=3741> : séquence 15
- [2] Jean-François LE MARÉCHAL. La chimie expérimentale. Tome I, Chimie générale, CAPES et agrégation de sciences physiques. Dunod, 2004
- [3] Porteu-de Buchère Florence. L'épreuve orale du CAPES de chimie. Dunod, 2012.
- [4] Bruno Fosset. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2013
- [5] Des expériences de la famille redox », D. Cachau-Herreillat – éditions de Boeck.
- [6] Plan PH-Suet
- [7] <https://martinbourhis.monsite-orange.fr/file/6f9b3f6a609de117537be31c86b4ccdc.pdf>
- [8] https://fr.wikipedia.org/wiki/Production_d%27hydrog%C3%A8ne

Electrolyse:

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/electrolyse-de-leau-796>

https://www.youtube.com/watch?v=I_FEI0dzaXg

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrolyse_de_l%27eau#Choix_de_l%27%C3%A9lectrolyte

Introduction

La chimie inorganique, également appelée chimie minérale, est la branche la plus ancienne de la chimie. Elle comporte l'étude des divers corps simples existant dans la nature ou obtenus artificiellement et celle des composés qu'ils engendrent en réagissant les uns sur les autres, à l'exception des combinaisons avec le carbone qui sont étudiées à part et font l'objet de la chimie organique. La chimie inorganique est un domaine de recherche actif actuellement et possède des applications dans la plupart des aspects de l'industrie chimique, en particulier en catalyse, science des matériaux, pigments, surfactants, chimie médicinale, carburants, chimie de l'environnement et agriculture. On se propose dans cette leçon d'étudier différentes synthèses de composés inorganiques avec la synthèse de complexes de métaux de transitions mais aussi avec la synthèse du dihydrogène.

I - Synthèse inorganique en laboratoire : Les complexes

[1]

1) Qu'est ce qu'un complexe?

[4]

a) *Définition*

Protocole n°1 Manip introductive : [2] p.9 - complexe fer

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un centre métallique : **un atome ou un cation** auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.

L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets électroniques. C'est le plus souvent un métal ou un ion métallique que l'on notera M. Exemple :

Cu^{2+} , Fe , Fe^{3+} , Co , Co^{2+} , Ni ..

Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet non liant que l'on notera L. Exemples: ligands moléculaires : H_2O , NH_3 , CO et ligands ioniques : Cl^- , I^- , HO^-

On dit que le ligand est monodentate si il se fixe sur le centre métallique à l'aide d'un seul doublet. Sinon il est dit polydentate. Exemples : monodentate (NH_3 , OH^-), polydentate (éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, EDTA hexadente).

Exemple de complexe ML_n dont ceux de la manipulation n°1 → identifier ligands et centre métallique : ion tétraamminecuivre(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ion tétraiodomercurate (II) $[\text{HgI}_4]^{2-}$, pentacarbonylfer : $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$...

On constate charge complexe et indice de coordination [1]

Un complexe peut être chargé. Il peut également être neutre. La charge d'un complexe est égale à la somme algébrique des charges du métal central et de celles des ligands.

L'indice de coordination d'un complexe est le nombre de liaisons formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands.

(→ La nomenclature des complexes sera vu en TD!)

La liaison entre le centre métallique et le ligand est appelée liaison covalente de coordination, à la différence de la liaison covalente où chaque atome fournit un électron dans l'établissement de la liaison, la liaison de coordination (qu'on peut aussi appeler liaison dative) est formée à partir des électrons du même atome (donneur d'électron : le ligand).

L'atome/l'ion central est un accepteur de doublet d'électrons.

Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion-dipôle, ionique) et de l'arrangement géométrique.

b) Réaction de complexation

La réaction traduisant la formation d'un complexe ML_n : $\text{M} + n\text{L} = \text{ML}_n$

Il s'agit d'un équilibre chimique auquel est associé une constante d'équilibre qui ne dépend que de la température : la constante globale de formation

$$\beta = [\text{ML}_n]_{\text{eq}} / [\text{M}]_{\text{eq}} [\text{L}]_{\text{eq}}^n$$

Plus β est grand, plus le complexe est stable.

(A savoir : la constante globale de dissociation $K_d = 1/\beta$)

Exemple avec le complexe de la manip n°1.

2) Synthèse d'un complexe

a) Synthèse complexe de cuivre : le sulfate de tétra-amino-cuivre [II]

Protocole n°2

[2] p.102 +

<https://martinbourhis.monsite-orange.fr/file/93268b2b251d099134a764e7d1d8a1dc.pdf>

→ Explication synthèse

-Présentation du métal et des ligands et du complexe formé

-Ecrire réaction de complexation : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{NH}_{3(\text{aq})} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$

- $\beta = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4$

Calculer la constante beta en fonction de la concentration et parler de la stabilité.
(Tableau d'avancement et Rendement)

En phase aqueuse, l'addition d'une solution d'ammoniac sur une solution de sulfate de cuivre conduit à la formation d'un complexe : l'ion tétraamminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Il précipite en présence des ions sulfate SO_4^{2-} et peut ensuite être isolé par filtration.

→ Influence de la nature des ligands sur la stabilité

Protocole n°3

[3] p.293

D'une façon générale, les ligands polydentates forment des complexes plus stables que les ligands monodentates analogues. Ce fait est en accord avec l'expérience puisqu'on constate ici une plus grande stabilité du complexe $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ qui se forme au détriment du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ alors que l'inverse ne se produit pas. Cette stabilité accrue des complexes polydentates est appelée effet chélate (elle est principalement due à un effet entropique).

A savoir: NH_3 ayant à la fois des propriétés basiques et complexantes, lorsqu'on ajoute la solution d'ammoniac à la solution d'ions Cu^{2+} , on forme intermédiairement un précipité bleu clair d'hydroxyde de cuivre (II). Celui-ci doit disparaître au profit du complexe soluble formé avec NH_3 .

→ Regarder dans un handbook la valeur de la constante de formation.

b) Caractérisation par spectrophotométrie

De nombreux complexes sont colorés.

→ Cette propriété est utilisée dans les dosages spectrophotométriques par étalonnage. En comparant l'absorbance d'une solution de concentration connue en complexe, on peut déterminer la concentration de ce même complexe dans une solution dosée.

En fonction de la couleur du complexe, on peut remonter à la longueur d'absorption. → Cercles couleurs complémentaires.

Protocole n°4

[3] p.293

(A savoir : Le λ_{max} étant inversement proportionnel à l'énergie du champ cristallin octaédrique Δ_o , la diminution observée lorsqu'on remplace les ligands H_2O par NH_3 puis par en, indique une augmentation du champ cristallin Δ_o et donc de la force du ligand.)

II - Synthèse industrielles : le dihydrogène

Le dihydrogène permet de se chauffer, de s'éclairer, d'alimenter un moteur classique, de fabriquer de l'électricité grâce à des piles à combustible....Ces différentes qualités font du dihydrogène un candidat potentiel à de nombreuses applications dans différents secteurs. Mais le problème est l'absence sur terre de dihydrogène à l'état libre.

1) Synthèse par électrolyse

Protocole n°5

(+ voir [2] p.187 ou [5])

L'électrolyse est la décomposition d'un élément chimique sous l'effet d'un courant électrique. Pour l'eau, au cours du processus l'hydrogène et l'oxygène sont libérés sous forme de gaz : dihydrogène et dioxygène. On a rompu les liaisons de la molécule d'eau en passant un courant électrique. C'est une méthode permettant de réaliser des réactions chimiques non spontanées en fournissant un travail électrique. (Conversion énergie électrique en énergie chimique).

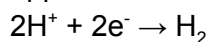
Pour assurer une bonne conductivité électrique, l'eau pure ne suffit pas, on doit ajouter un électrolyte comme l'acide sulfurique H_2SO_4 . (Un électrolyte est une substance conductrice, car elle contient des ions mobiles.)

On utilise généralement le platine pour les électrodes (car inerte dans la zone de potentiel et pH considéré).

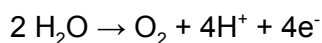
(En fonction du montage, il peut être nécessaire d'utiliser un pont salin :

https://fr.wikipedia.org/wiki/Pont_salin)

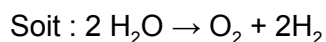
Sous l'action d'une différence de potentiel de quelques volts, une réaction électrochimique apparaît au niveau des électrodes:



Réduction de l'eau à la cathode → le dihydrogène se forme.



Oxydation de l'eau à l'anode → le dioxygène se forme.



On remarque qu'il y a 2 fois plus de dihydrogène formé que de dioxygène → cela confirme le fait qu'il y a 2 fois plus d'atomes d'hydrogène que d'oxygène dans la molécule d'eau.

Environ 4% du dihydrogène gazeux est produit dans le monde par électrolyse.

Rendement énergétique:

	$2H_2O_{(l)}$	=	$2H_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	Nbre de e ⁻ échangés
Etat initial	$n(H_2O)$		0		0	0
Etat final	$n(H_2O)-2x_f$		$2x_f$		x_f	$4x_f$

IX. CALCUL DE L'AVANCEMENT FINAL.

Calcul de la charge	$Q=I.t$	$Q=21.10^{-3} \times 4500$	$Q= 94,5C$
Calcul de la quantité d'électrons échangée.	$n(e^-)= Q/F$	$n(e^-)= 94,5/96500$	$n(e^-)= 9,8. 10^{-4}mol$
Calcul de l'avancement	$x_f=n(e^-)/4$	$x_f= 9,8.10^{-4}/4$	$x_f=2.4.10^{-4}mol$

X. CALCUL DU VOLUME DE DIHYDROGENE PRODUIT.

Calcul de la quantité de H_2 produite.	$n(H_2)=2x_f$	$n(H_2)=2 \times 2,4.10^{-4}$	$n(H_2)=4,8. 10^{-4}mol$
Calcul du volume de H_2 produit (à 25°C)	$v(H_2)= n(H_2) \times V_m$	$V(H_2)=4,8.10^{-4} \times 24$	$V(H_2)=11,5.10^{-3}L$ soit 11,5mL

Rendement de l'électrolyseur :

$$\rho(\%) = \frac{V(H_2)_{\text{exp}}}{V(H_2)_{\text{th}}} \times 100$$

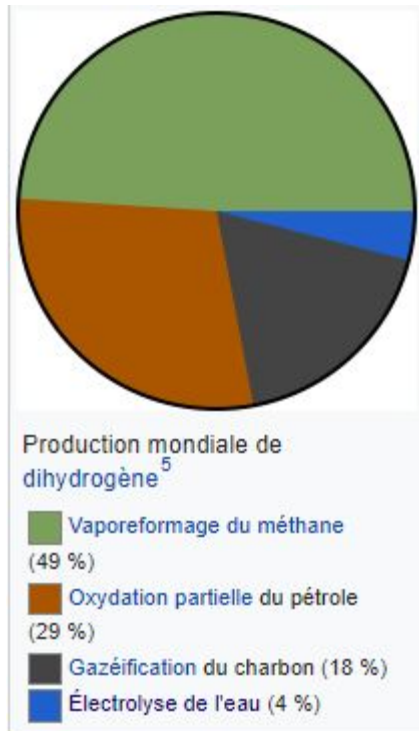
$$\rho(\%) = \frac{10}{11,5} \times 100$$

$$\rho(\%) = 87\%$$

2) Production industrielle

[7], [8]

On obtient du dihydrogène le plus souvent par un procédé d'extraction chimique d'hydrocarbures fossiles, principalement du méthane, du charbon et de coupes pétrolières.



Le dihydrogène peut également être produit via la production biologique par des algues, par réduction chimique, ou encore par la chaleur (thermolyse) ; ces autres méthodes sont moins propices à la production industrielle, voire encore expérimentales.

Le dihydrogène ainsi produit est dans sa majorité consommé localement. Il entre en jeu dans la synthèse d'ammoniac comme engrais par le procédé Haber-Bosch (44 % de la consommation) et pour la conversion du pétrole lourd en fractions plus légères, par hydrocraquage (46 %).

Conclusion:

Au cours de cette leçon, nous avons mis en évidence la possibilité de synthétiser des complexes et leurs applications. Nous n'avons que esquissé les possibilités offertes par cette branche de la chimie. Les complexes interviennent dans les organismes vivant. D'autre part ils sont de bons catalyseur ce qui les rend particulièrement attrayant, en particulier dans le domaine industriel au sein duquel le facteur temps est déterminant dans le choix d'un

processus de synthèse. Enfin, toutes les techniques de métallurgie relèvent aussi des synthèses inorganiques.

Question :

- procédé Wilkinson : https://fr.wikipedia.org/wiki/Catalyseur_de_Wilkinson + <https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=695>
 - procédé Wacker : https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Wacker
 - procédé Monsanto : <https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=695> + https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Monsanto
 - Intérêt biologique des complexes : c'est une réaction de complexation qui permet une fixation du dioxygène par l'hémoglobine ou explique la toxicité d'espèces comme le CO.
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Hémoglobine>
 - L'effet Jahn Teller : <http://www.imbg-grenoble.fr/cours/1-Champ-cristallin.pdf> + https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_Jahn-Teller
 - utilisation EDTA qui se complexe lors du dosage de la dureté de l'eau (un classique au lycée) : <http://nicole.cortial.net/complements/chimie/durete-tp.pdf>
 - 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 ajouté une poudre solide de sulfate de cuivre pentahydraté solide. Expliciter: Phénomène de dissolution
<https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/premiere-s/solutions-acqueuse/s/dissolution.html>
 - Quelle théorie est utilisée pour décrire la structure électronique d'un complexe ? L'expliquer. Théorie du champ cristallin
http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04-Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf
 - En considérant le cas champ fort, donner sa configuration électronique.
 - Qu'est-ce que le paramètre de champ cristallin ?
- Site intéressant pour aller plus loin sur les complexes et les métaux de transition :
http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04-Chimie_descriptive/res/Chimie_descriptive-el3d.pdf

LES PROTOCOLES

Protocole n°1 : [2] p.9

Protocole n°2: Synthèse du sulfate de tétraamminecuivre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Matériels:

- Erlenmeyer
- Agitateur

Substances chimiques:

- Sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Eau distillée
- Solution d'ammoniac à 2 mol/L
- Éthanol à 90°
- Glace
- Ether diéthylique

Manipulation:

- Dans un erlenmeyer, dissoudre 2,5 g de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau distillée.
- Ajouter ensuite, sous la hotte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac jusqu'à disparition totale du précipité d'hydroxyde de cuivre (II) formé au début de l'addition d'ammoniac.
- Refroidir la solution dans un bain eau-glace, puis ajouter 15 mL d'éthanol: un précipité se forme lentement. (L'éthanol permet de déplacer l'équilibre vers la formation du complexe).
- Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace.
- Lorsque les cristaux sont formés, filtrer le mélange sur un filtre Büchner puis laver les cristaux avec 5 mL d'éther diéthylique. On lave le complexe avec de l'éther pour entraîner l'eau et l'alcool avec le büchner, sans dissoudre le complexe, puis sécher le complexe puisque l'éther s'évapore rapidement.

Protocole n°3 : Stabilité des complexes

Matériels:

- Tubes à essais

Substances chimiques:

- Solution sulfate de cuivre (II) à 0,1 mol/L
- Solution ammoniac à 1 mol/L
- Solution d'éthylènediamine à 1 mol/L

Manipulation:

- Dans un tube à essai, mettre 2 mL de solution de sulfate de cuivre (II)
- Ajouter goutte à goutte une solution d'ammoniac jusqu'à obtenir une solution limpide (agiter) de couleur bleue céleste $\rightarrow$ formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- Ajouter une solution d'éthylènediamine $\rightarrow$ formation complexe bleu-violet foncé $[\text{Cu}(\text{en})_4]^{2+}$
- Reproduire en inversant l'ordre d'ajout des solutions : former d'abord le complexe bleu-violet puis ajouter une solution d'ammoniac $\rightarrow$ pas de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Protocole n°4 : Spectroscopie

Matériels:

- Tubes à essais

Substances chimiques:

- Solution de CuSO_4 à 0,1 mol/L
- Solution d'ammoniac à 1 mol/L
- Solution d'éthylènediamine à 1 mol/L
- eau déminéralisée

Manipulation:

- 1er tube à essai : 2 mL d'une solution de CuSO_4 + 2 mL d'eau.
- 2ème tube à essai : 0,5 mL d'une solution de CuSO_4 + 0,5 mL d'ammoniac + 3 mL d'eau.
- 3ème tube à essai : 0,5 mL d'une solution de CuSO_4 + 0,5 mL d'éthylènediamine + 3 mL d'eau.
- Réaliser le blanc avec de l'eau distillée
- Tracer les spectres de chaque solutions entre 500 nm et 900 nm.
- Relever les longueurs d'ondes des maxima d'absorption.

Protocole n°5 : Électrolyse de l'eau

Matériels:

- 2 tubes à essai rempli d'eau
- 2 électrodes
- 2 fils électrique
- bécher
- (-cuve à électrolyse)
- 2 pinces avec support
- un générateur de courant continu
- briquet

Substances chimiques:

- Eau
- H₂SO₄ à 0,5 mol/L (ou NaSO₄)

Manipulation:

Il est possible d'utiliser directement une cuve d'électrolyse

https://www.youtube.com/watch?v=l_FEI0dzaXg sinon:

Réaliser le montage suivant :

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/electrolyse-de-leau-796>

Préférer H₂SO₄ au sulfate de sodium.

Mettre des tubes à essai remplie d'eau à la sortie des 2 électrodes pour recueillir les 2 gaz.

→ TEST CARACTÉRISTIQUE:

-Dihydrogène : test de la flamme

Allumer un briquet à la sortie du tube à essai situé à la cathode → on observe une explosion.

(-Dioxygène : test du tison)