

LC05: Synthèses inorganiques

Audrey Chatain, **Arthur Bouchut**

20 novembre 2015

Niveau lycée.

Prérequis : chimie structurale (représentations de Lewis et de Cram), oxydoréduction (électrolyse)

C'est une leçon où il faut faire rentrer 2 thèmes qui n'ont pas grand-chose à voir : les synthèses inorganiques industrielles et les complexes.

Introduction

- avant de commencer, lancer l'expérience d'électrolyse de l'eau (avec chronomètre)
- définition des termes du sujet (un exemple de synthèse de substance naturelle + un exemple de synthèse de substance artificielle)

1 Synthèses inorganiques industrielles

1.1 Synthèses industrielles [1]

- industrie chimique : production de substances par transformation de la matière issue des ressources naturelles ; but et avantages
- traiter un exemple : la production d'ammoniac par le procédé Haber-Bosch ; contrainte thermo (BT) vs contrainte cinétique (HT) ; intérêt pour la synthèse d'engrais azotés (nécessaires pour nourrir le tiers de la population mondiale)

1.2 Synthèse de dihydrogène gazeux [2, 3]

- pourquoi synthétiser du dihydrogène ? (i) production d'ammoniac (ii) stockage d'énergie
- Expérience 1 : production de H_2 par électrolyse de l'eau décrite dans le BUP
- comparaison sur transparent avec le reformage du méthane (aspect coût vs aspect chimie durable) [2]
- après arrêt de l'électrolyse, calcul du rendement à partir du pouvoir calorifique massique de H_2 (c_m donné dans le livre de TS spé, **NB : c'est le $\Delta_r H^0$ de sa combustion**)

$$\eta = \frac{E_{\text{chimique}}^{\text{produite}}}{E_{\text{électrique}}^{\text{fournie}}} = \frac{m_{H_2} \cdot c_m}{V \cdot I \cdot \Delta t}$$

Notions et contenus du programme de STL : *Synthèses inorganiques industrielles : aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux.*

2 Un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes

2.1 Les complexes [4]

- définition d'un complexe
- liaison de coordination
- ligand monodenté vs polydenté

2.2 Synthèse de complexes du cuivre et isolation d'un complexe [5, section 7.3]

- Expérience 2 (esthétique) : préparation *sous hotte* de quelques complexes du cuivre; écriture des équations de formation + représentation spatiale des complexes formés (octaédrique/tétraédrique)
- Expérience 3 : isolation d'un complexe (la leçon s'appelle "synthèses" donc c'est intéressant de montrer comment on peut récupérer le produit) avec éventuellement calcul de rendement (rapport des quantités de matière); comme pas le temps de passer à l'étuve en direct, faire l'expérience et peser en préparation

Notions et contenus du programme de STL : *Un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes. Complexe, ion ou atome central, ligand, liaison. Synthèse d'un complexe.*

Références

- [1] Bach, Buet, Volet, CAPES de sciences physiques, Tome 2 : chimie, Chapitre 18 : chimie industrielle *sur les synthèses inorganiques industrielles*
- [2] Physique-Chimie TS, enseignement de spécialité, Hatier 2012, Microméga (p. 34-35) *assez complet pour traiter l'électrolyse de l'eau dans l'esprit des programmes*
- [3] BUP 902, Électrolyse de l'eau *le protocole détaillé*
- [4] Livre de chimie de sup (j'ai utilisé le Grécias, Chimie PCSI Tec & Doc, violet) *pour la partie cours sur les complexes*
- [5] Le Maréchal, La chimie expérimentale 1, Chimie générale *pour la partie expérimentale sur les complexes*

Questions

Synthèses industrielles

- dans l'électrolyse, tension et courant constants?
- incertitudes dans le calcul du rendement de l'électrolyse de l'eau?
- pourquoi on a besoin d'électrolyser? transformation pas spontanée
- en quoi sont faites les électrodes? en platine; pourquoi? les surtensions sur les courbes $i-E$ dépendent de l'électrode et sont faibles sur le platine
- pourquoi le dihydrogène avec la flamme ça fait une détonation? la réaction avec le dioxygène (qui donne de l'eau) est une réaction radicalaire en chaîne
- c'est quoi le problème du dihydrogène gazeux? il est explosif; comment on fait pour minimiser les risques? c'est un sujet de recherche actif : on crée des complexes-éponges (MOFs) dans lesquels on piège le dihydrogène
- c'est quoi les engrais NPK? azote-phosphore-potassium
- expliquer la contrainte thermodynamique ($T < 467\text{ °C}$) pour Haber-Bosch? cette valeur est la température "d'inversion" pour laquelle $K^0(T) = 1$ ie $\Delta_r G^0 = 0$ mais attention : le critère $K^0(T) = 1$ est faux dans le cas général **donc ne surtout pas dire ça**; raisonner en termes de loi de modération : la réaction est exothermique donc on la favorise en abaissant la température
- loi de modération sur la pression aussi? loi de la Chatelier

Complexes

- par quel mécanisme on récupère un complexe chargé sous forme de poudre? ne pas évoquer d'histoire de charge : il y a toujours des espèces positives et négatives dans une solution, le seul critère est s'il y a plus ou moins d'affinité entre eux
- expliquer pourquoi dans le complexe cuivre-ammoniac il y a 2 molécules d'eau comme ligands : élongation axiale du complexe octaédrique par effet Jahn-Teller (pas vraiment exigible mais là j'avais tendu la perche); analogie organique de l'effet Jahn-Teller? élongation du butadiène carré
- quels sont les 2 modèles pour décrire les complexes? théorie du champ cristallin et théorie des OM appliquée aux complexes
- différence liaison de coordination/liaison ionique? c'est une question d'énergie de liaison

Commentaires

- première partie bien complète
- deuxième partie : même si c'est une leçon lycée, ne pas donner des définitions trop simplistes :
 - un complexe c'est le résultat de l'interaction entre un atome déficient en électrons et des ligands donneurs d'électrons (réaction acide/base de Lewis mais ce n'est pas au programme)
 - une liaison de coordination c'est une question d'énergie de liaison (savoir comparer les énergies de liaison en kJ/mol avec liaison covalente, ionique, intermoléculaire)
- le changement de couleur d'un complexe lorsqu'on substitue un ligand par un autre est difficile à expliquer en détail
- l'isolation d'un complexe est une bonne idée mais plutôt faire quelque chose du genre chimie orga avec un rendement (en préparation j'avais calculé 2% de rendement donc je n'en ai pas parlé)
- monodentate/polydentate c'était pas nécessaire d'en parler si on ne l'utilise pas après
- l'expérience "esthétique" sur les complexes du cuivre dans le Maréchal (dans l'éprouvette) est jolie mais ce serait plus propre de former les complexes séparément dans des tubes à essais ou des béchers
- aller voir <http://culturesciences.chimie.ens.fr/> : pas sûr qu'on y aura accès mais si c'est le cas on peut projeter un document dans l'esprit "activité documentaire" : on n'aura jamais le temps de l'exploiter en entier mais ça peut être bien de montrer qu'on y pense (Nobel chimie 2010 sur les complexes)