

LC05 : SYNTHÈSES INORGANIQUES

15.02.18

Les tests caractéristiques, c'est magique.
JEANNE BERNARD

Anne Missiaen & Jeanne Bernard

Niveau : Lycée

Bibliographie

- ♣ *Physique Chimie Tle S Spé, Hatier Microméga* → Les différentes étapes de la métallurgie du zinc
- ♣ *BUP 770, Une vie de zinc* → Métallurgie du zinc
- ♣ *Chimie expérimentale 1, JFLM, Nowak-Leclercq* → Synthèse du complexe
- ♣ *Site Sciences Physiques et Chimiques en laboratoire, Col-lection numérique pour la série STL* → La séquence 15 du programme STL (en ligne) intitulée "Synthèses inorganiques"

Prérequis

- Réactions de précipitation
- Réactions d'oxydoréduction
- Notions de solubilité
- Dosages spectrophotométriques

Expériences

- ♣ Plusieurs étapes de l'hydrométallurgie du zinc
- ♣ Synthèse du complexe de sulfate de tétraammine-cuivre (II) hydraté

Programmes

Terminale STL : Séquence 15 "Des synthèses inorganiques"

- synthèses inorganiques industrielles (aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux) ;
- un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes ;
- complexes inorganiques, bio-inorganiques.

Table des matières

1	La synthèse de métaux à partir de leur minerai naturel : l'hydrométallurgie du zinc	2
1.1	Présentation	2
1.2	Grillage du minerai	2
1.3	Lixiviation de la calcine	3
1.4	Purification	3
1.4.1	Élimination des ions Fe^{3+}	3
1.4.2	Purification par cémentation	4
1.5	Electrolyse	4
2	Un autre exemple de synthèse inorganique : les complexes	5
2.1	Présentation des complexes	5
2.1.1	L'atome ou l'ion central	5
2.1.2	Les ligands	5
2.1.3	Type de liaisons	5
2.1.4	Propriétés et applications des complexes	5
2.2	Synthèse du sulfate de tétraamminecuivre (II)	6
2.2.1	La synthèse	6
2.2.2	Interprétations	6
2.2.3	Applications	7

Introduction

synthèse : ensemble de réactions chimiques mises en oeuvre par un chimiste pour obtenir un/plusieurs produits finaux.

synthèse inorganique : synthèse de tous les composés à l'exception des composés organiques basés sur un squelette carboné comportant des liaisons C-H.

Nous connaissons déjà divers exemples de synthèses organiques devenues indispensables dans la vie courante : synthèse de médicaments, de plastiques, de polymères ... Il existe une autre catégorie de synthèses : les synthèses inorganiques, toutes aussi primordiales.

Nous allons nous intéresser aujourd'hui à 2 grands exemples de synthèses inorganiques :

1. **la synthèse de métaux à partir de leur minerai naturel** (exemple de l'hydrométallurgie du zinc) ;
2. **la synthèse des complexes**, une nouvelle catégorie d'édifices chimiques présentant de nombreuses applications.

Ces types de synthèses sont indispensables, car le chimiste doit avoir à sa disposition les produits "de base", qui ne sont pas toujours disponibles à l'état pur dans la nature.

Notre leçon sera très expérimentale, et c'est là tout son intérêt : nous allons mettre en application nos savoirs en chimie ainsi que nos techniques expérimentales afin de comprendre les synthèses inorganiques.

1 La synthèse de métaux à partir de leur minerai naturel : l'hydrométallurgie du zinc

1.1 Présentation

✦ *BUP 770 p.99 et Microméga p.142*

L'extraction et la purification d'un composé (par exemple un métal) à partir d'un minerai naturel est un exemple essentiel de synthèse inorganique en chimie industrielle.

Nous allons ici nous intéresser au zinc, dont 12 millions de tonnes sont produites chaque année dans le monde. Le zinc est très utilisé pour la galvanisation du fer (protection contre la corrosion) et pour la formation d'alliages (laiton, bronze, alliages d'aluminium), ainsi que dans les piles alcalines.

Dans la nature, on trouve le zinc dans le minerai de zinc, souvent constitué de blende (= sulfure de zinc ZnS) associée à des sulfures et des oxydes des éléments chimiques Fe, Cu, Pb, Cd ... et à des substances terreuses formant la gangue. On a alors deux possibilités pour extraire le zinc pur :

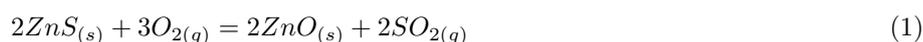
1. **la pyrométallurgie** qui consiste à réduire le Zn à haute température avec un agent réducteur (monoxyde de carbone) puis à le purifier par distillation. Cette méthode est utilisée pour produire ~ 10% du zinc.
2. **l'hydrométallurgie**, effectuée en solution aqueuse et représentant 90% de la production mondiale de zinc.

L'hydrométallurgie se déroule en 5 étapes successives :

1. un grillage, qui transforme les sulfures métalliques en oxydes ;
2. une lixiviation, qui consiste en une dissolution acide ;
3. une précipitation et l'élimination des ions fer(III) ;
4. une purification par cémentation pour éliminer les autres cations ;
5. une électrolyse qui donne un métal très pur.

1.2 Grillage du minerai

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 donc deux bonnes raisons de ne pas le faire au lycée ...



→ Le but des expériences que je vais réaliser dans cette partie est d'obtenir le zinc métallique à partir de l'oxyde de zinc ZnO présent dans le minerai.

1.3 Lixiviation de la calcine

Il va falloir réduire le zinc (puisque qu'il est pour le moment oxydé sous la forme ZnO). En hydrométallurgie, on va d'abord essayer de préparer une solution contenant les ions Zn^{2+} puis de les réduire en $Zn_{(s)}$ et de les déposer sur une électrode par électrolyse.

→ Comment passer de ZnO à Zn^{2+} ?

Il suffit d'utiliser une **dissolution acide** et l'oxyde de zinc passe en solution par la **réaction acido-basique** suivante :



Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution (Cu^{2+} et Fe^{3+}), sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble ($pK_s = 7.8$).

Une filtration permet alors de se débarrasser de $PbSO_4$ et SiO_2 .

Obtention de la calcine (mélange d'oxydes)

➤ BUP 770, p.110

⊖ 15 min

En préparation, on prépare le minerai puis on procède au grillage, ou bien on peut partir directement d'un mélange d'oxydes pour éviter le grillage.

Le minerai préparé a la composition suivante :

$Zn : 46\%$ $S : 30\%$ $Fe : 10\%$ $Pb : 5\%$ $Cu : 5\%$

Pour ce faire, on réalise les pesées suivantes (pour 105.8g de "calcine") :

$ZnO : 48.7g$ $Fe_2(SO_4)_3, 6H_2O : 45.4g$ $PbO : 5.4g$ $CuO : 6.3g$

Lixiviation de la calcine

➤ BUP 770, p.111

⊖ 5min

Dans un bécher, on place 13g de calcine avec 40mL de H_2SO_4 à 2mol/L. L'ensemble est agité. On peut noter l'élévation de température (jusqu'à 60 °C). La solution est ensuite filtrée : on se débarrasse de $PbSO_{4(s)}$ (et dans la vraie vie de SiO_2). La solution a la couleur bleue des ions Cu^{2+} .

On peut faire 2 prélèvements en tubes à essai pour mettre en évidence :

1. les ions Cu^{2+} (par un ajout de soude : précipité $Cu(OH)_2$);
2. les ions Fe^{3+} (par ajout de $KSCN$: complexe rouge $[FeSCN]^{2+}$).

1.4 Purification

1.4.1 Elimination des ions Fe^{3+}

La présence des ions Fe^{3+} ayant été mise en évidence, nous allons nous en débarrasser en les faisant précipiter puis en filtrant la solution obtenue. On va former de la jarosite $Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4(NH_4)_2$. Il faut rendre le milieu plus basique pour former ce précipité, 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.

Elimination des ions Fe^{3+}

➤ BUP 770, p.112

⊖ 10min

- On ajoute au filtrat environ 3.5g de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ et on chauffe à 90 degrés (dans la biblio c'est un chauffage au bec Bunsen : à éviter aujourd'hui en lycée ; ça marche aussi avec une plaque chauffante). Attention à bien surveiller le chauffage ! C'est l'expérience qui parle ...
- Lors du chauffage on ajoute de l'oxyde de zinc ZnO afin d'augmenter le pH de la solution jusqu'à 5 environ (papier pH).
- Un précipité brun-rouge de jarosite apparaît, il est éliminé par filtration. La solution obtenue est bleue.

On peut faire un prélèvement en tube à essai et montrer la disparition des ions Fe^{3+} par un test au $KSCN$.

Autre méthode moins efficace

Pour éliminer les ions Fe^{3+} , on aurait pu faire de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ (de la rouille). Cependant dans ces conditions, on constate après la filtration que la solution n'est pas bleue, mais verte : la rouille traverse le filtre !

1.4.2 Purification par cémentation

Il ne reste dans la solution plus que les ions Cu^{2+} à éliminer. Pour cela, on réalise une **cémentation**. Il s'agit de la **réaction d'oxydo-réduction** suivante :



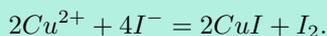
Cémentation

➤ BUP 770, p.113

⊖ 3 min

On ajoute environ 0.3g de zinc en poudre. On agite puis on filtre. La solution obtenue n'est plus bleue.

La disparition des ions Cu^{2+} peut être mise en évidence par un test aux ions I^- :



La présence des ions Cu^{2+} est mise en évidence par l'apparition de la couleur brune du diiode et la formation d'un précipité blanc d'iodure de cuivre(I).

1.5 Electrolyse

Dans la solution, il ne reste plus que les ions Zn^{2+} , que l'on souhaite réduire en zinc solide, sous la forme d'un dépôt électrolytique.

Electrolyse

➤ BUP 770, p.114

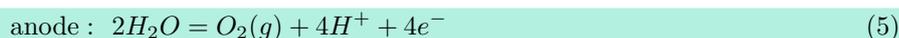
⊖ 10 min

Avant l'électrolyse, on peut mettre en évidence la présence des ions Zn^{2+} , parce que les tests caractéristiques, c'est tellement magique !

A un prélèvement en tube à essai, on ajoute une solution de soude : il se forme un précipité blanc $Zn(OH)_2$.

L'électrolyse de la solution est réalisée entre une cathode en aluminium et une anode en plomb. L'intensité du courant est de l'ordre de 300mA. On observe un dégagement gazeux à l'anode (dioxygène) et le dépôt de zinc à la cathode. On peut finalement retirer la cathode du bain, et décoller le zinc en grattant l'électrode.





Electrolyse quantitative

Je n'ai pas le temps de la faire ici, mais il est très possible, si vous avez le temps, de peser la cathode avant et après électrolyse pour déterminer la masse de zinc formé et ainsi calculer le rendement de la synthèse.

Nous avons étudié un premier exemple de synthèse inorganique, très utile en industrie pour extraire le zinc à partir de minerais. En laboratoire, le chimiste a non seulement besoin de corps purs (comme le zinc que nous avons fabriqué), mais aussi d'autres types d'édifices chimiques. Les complexes en sont un exemple.

2 Un autre exemple de synthèse inorganique : les complexes

2.1 Présentation des complexes

✦ document en ligne STL

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**.

2.1.1 L'atome ou l'ion central

L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets électroniques. C'est le plus souvent un métal ou un ion métallique.

Exemples : Cu^{2+} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni , Ni^{2+} ...

2.1.2 Les ligands

- Les **ligands** sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet non liant.
Exemples : ligands moléculaires (H_2O , NH_3 , CO) et ligands ioniques (Cl^- , I^- ...)
- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un seul doublet est monodentate.
Exemples : H_2O , NH_3 , Cl^- , CO ...
- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets est polydentate.
Exemples : éthylènediamine (bidentate)

2.1.3 Type de liaisons

Dans les complexes, les deux types de liaisons suivantes interviennent :

- **liaison covalente** : Chaque atome fournit un électron dans l'établissement de la liaison.
- **liaison covalente de coordination (cas des complexes)** : La liaison covalente 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.

2.1.4 Propriétés et applications des complexes

- Couleurs et dosages spectrophotométriques : 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 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 : la chlorophylle et l'hémoglobine.

2.2 Synthèse du sulfate de tétraamminecuivre (II)

2.2.1 La synthèse

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) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Il précipite en présence des ions sulfate SO_4^{2-} et peut ensuite être isolé par filtration.



Synthèse du complexe

🔗 document en ligne STL + JFLM1 p.102

⊖ 20min + étuve

1. Dans un erlenmeyer, dissoudre 2.5g de sulfate de cuivre pentahydraté $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 10 mL d'eau distillée.
2. Ajouter ensuite, sous la hotte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac à $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ jusqu'à disparition totale du précipité d'hydroxyde de cuivre(II) formé au début de l'addition d'ammoniac.
3. Refroidir la solution dans un bain eau-glace, puis ajouter 15 mL d'éthanol à 90 degrés : un précipité, de formule $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ se forme lentement.
4. Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace.
5. Lorsque les cristaux sont formés, filtrer le mélange sur un filtre Büchner puis laver les cristaux avec 5 mL d'éther diéthylique.
6. Sécher à l'étuve.

2.2.2 Interprétations

- La réaction mise en jeu est la suivante



- Au vu des quantités de matière introduites, c'est l'ammoniac qui a été introduit en excès :

$$n(CuSO_4, 5H_2O) = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(NH_3) = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\rightarrow 4n(CuSO_4, 5H_2O) < n(NH_3).$$

- Le rendement de cette synthèse vaut :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \frac{M([Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O) \cdot m_{\text{exp}}}{n_i(CuSO_4, 5H_2O)} \quad (7)$$

$$\text{Avec } M([Cu(NH_3)_4]SO_4, H_2O) = 245.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (8)$$

$$\text{et } m_{\text{exp}} = 2.16\text{g} \quad (9)$$

$$\rightarrow \eta \sim 88\%. \quad (10)$$

Rôle de l'éthanol et du bain de glace

L'éthanol permet de faire précipiter le complexe car sa polarité est inférieure à celle de l'eau. Le bain de glace permet de limiter la solubilité du complexe.

Lavage à l'éther diéthylique

On utilise Et_2O pour le lavage (élimination des restes d'ammoniac par exemple) car :

- c'est un solvant peu polaire donc on évite la redissolution ;
- c'est un solvant volatil.

2.2.3 Applications

On peut utiliser ce complexe pour analyser la teneur en nitrate d'une eau (voir document ligne STL). Nous ne le faisons pas ici par manque de temps.

Conclusion

Complexes bio-organiques et applications.
Exemple de complexe utilisé en médecine : la cisplatine (Pt lié à 2 chlores et 2 ammoniacs) pour lutter contre le cancer.

Questions, commentaires, opinions, témoignages, pétition pour retourner à Hirmentaz...