

LC04 SYNTHÈSE INORGANIQUE

17 juin 2020

MONNET Benjamin &

Extraits du programme (T STL)

Synthèses inorganiques industrielles : aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux.

Un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes. Complexe, ion ou atome central, ligand, liaison.

Réaction de formation d'un complexe : – constante de formation globale d'un complexe, – synthèse et analyse d'un complexe.

Complexes inorganiques, bio-inorganiques.

Analyser un ou plusieurs procédés industriels de synthèse d'une même espèce chimique en s'appuyant sur les principes de la chimie verte : matières premières, sous-produits, énergie, catalyseur, sécurité.

Reconnaître dans un complexe : l'ion ou l'atome central, le ou les ligands, le caractère monodenté ou polydenté du ligand. Décrire l'établissement de la liaison entre l'ion ou l'atome central et le ou les ligands selon le modèle accepteur-donneur de doublet électronique. Écrire l'équation de la réaction associée à la synthèse d'un complexe.

Suivre un protocole de synthèse d'un complexe. Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, le réactif limitant dans la synthèse d'un complexe et en déduire le rendement de la synthèse. Proposer ou suivre un protocole mettant en oeuvre l'analyse qualitative et quantitative d'un complexe.

Extraire des informations pour illustrer des applications des complexes inorganiques et bio-inorganiques.

Attention, c'est un extrait de l'ancien programme de STL pas du nouveau, dans lequel le mot "inorganique" n'apparaît pas.

Commentaires du jury

Bibliographie

➤ BUP790

→ Métallurgie du cuivre

Prérequis

- Oxydo-réduction
- Électrolyse
- Structure des molécules, formule de Lewis
- Spectroscopie UV-visible

Expériences



Table des matières

1 Hydrometallurgie du cuivre	2
1.1 Préambule sur les métaux	2
1.2 Lixiviation	2
1.3 Electrolyse	2
1.4 Purification	3
2 Synthèse d'un complexe de cuivre	4
2.1 Présentation des complexes	4
2.2 Complexe cuivré	5

Introduction

La synthèse de certaines molécules ou certains composés spécifiques est une des applications principales de la chimie. Pour ce faire, on effectue des **synthèses chimiques** : *ensemble de réactions chimiques contrôlées permettant à un opérateur d'obtenir un ou plusieurs produits d'intérêt.*

On s'intéressera uniquement dans cette leçon à la synthèse de produits inorganiques, c'est-à-dire des produits ne contenant pas de liaisons C-H.

1 Hydrometallurgie du cuivre

1.1 Préambule sur les métaux

En 2014, il y a eu 1662 Mt de métaux de produits dans le monde. De part leurs propriétés physico-chimiques, ils sont intéressants dans plusieurs domaines : le cobalt pour les batteries, le cuivre en électricité pour son excellente conductivité électrique ou dans la construction pour sa résistance à la corrosion.

Néanmoins, les métaux ne sont que très rarement présents à l'état pur dans la nature (auquel cas on dit qu'ils existent à l'état "natif"). Le cuivre est présent dans des minerais dont la teneur en cuivre est comprise entre 0.7 et 2 %, généralement sous forme d'oxyde. Il faut donc établir une synthèse capable d'extraire le métal qui nous intéresse et donc ici le cuivre.

Il existe 2 méthodes principales pour extraire le cuivre que sont l'hydrometallurgie et la pyrometallurgie. La pyrometallurgie représente moins de 10% de la production du cuivre. En effet, l'hydrometallurgie est privilégiée car :

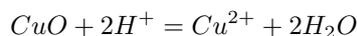
- son coût énergétique est moins grand
- possibilité de traiter les minerais in situ
- mise en continu des procédés d'extraction

↓ On va donc s'intéresser à l'hydrometallurgie du cuivre, la première étape étant une lixiviation.

1.2 Lixiviation

Lixiviation : opération qui consiste à faire passer un solvant à travers un produit pour en extraire les constituants solubles.

Pour les minerais oxydés, on utilise une lixiviation dite acide. L'acide va décomposer les oxydes en Cuivre(II) avec une réaction de la forme :



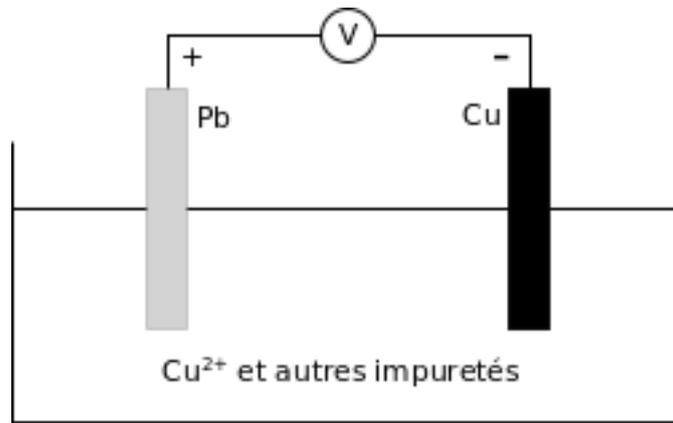
En deux à cinq heures, plus de 95 % des composés «oxydés» du cuivre passent en solution. On se retrouve donc à la fin de la lixiviation acide avec une solution remplie de métaux sous forme ioniques. Il nous faut donc maintenant extraire le cuivre.

1.3 Electrolyse

Avant de réaliser l'électrolyse, on effectue une purification par précipitation : en passant la solution à un pH de 3-3.1, les oxydes de fer précipitent, permettant ainsi de se débarrasser de cette impureté

Une méthode pour récupérer le cuivre est de réaliser une électrolyse. Pour cela, on utilise une anode de plomb et une cathode de cuivre entre lesquelles on impose une ddp de 2 à 2,5V. On a alors les réactions suivantes :

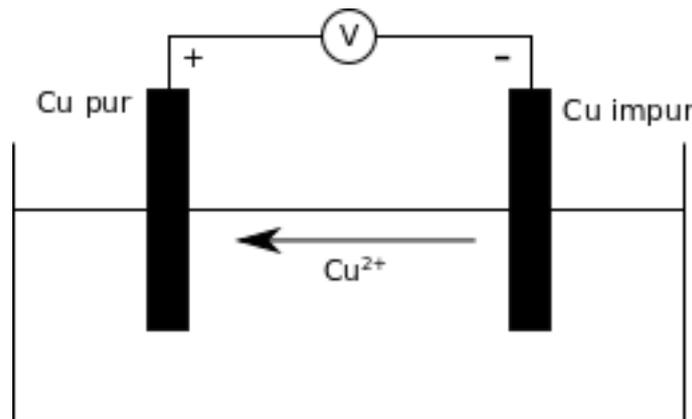
- à l'anode : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- à la cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$



On rajoute ainsi sur la cathode du cuivre pur. De plus, ce procédé permet de régénérer l'acide perdu lors de la lixiviation. Les anodes sont composées de 99.8 % de cuivre, la principale impureté étant le plomb provenant des anodes. Une usine produit avec cette méthode 120 000 tonnes par an en utilisant 144 cuves d'électrolyse.

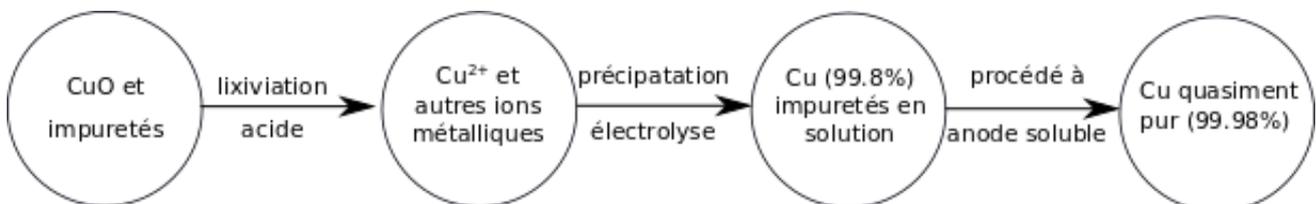
1.4 Purification

On a donc maintenant du cuivre à 99.8 % que l'on aimerait purifier encore plus. On va utiliser pour cela un procédé à anode soluble, qui permet d'obtenir du cuivre d'une très haute pureté (99.98 %). LE procédé consiste à oxyder une électrode de cuivre impur et à réduire les ions cuivre sur une électrode de cuivre pur. Les impuretés vont partir en solution.



On a donc :

- à l'anode : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- à la cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$



Nous avons vu un procédé industriel d'extraction du cuivre métallique. Ce cuivre, en solution, peut être à l'origine de synthèses inorganiques telle que la formation d'un complexe

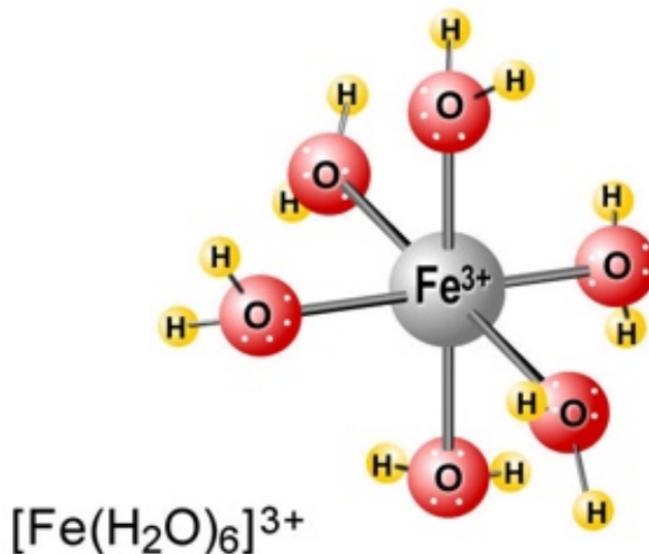


2 Synthèse d'un complexe de cuivre

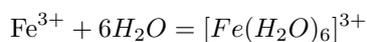
2.1 Présentation des complexes

Un complexe est un édifice chimique résultat de l'interaction faible entre un atome ou un cation métallique (dit centre) et de une ou plusieurs molécules appelées ligands.

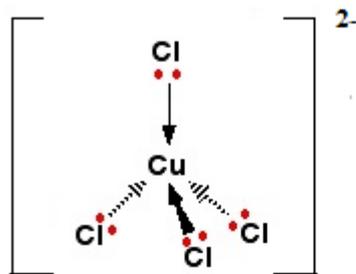
Prenons par exemple l'exaquafer(III) :



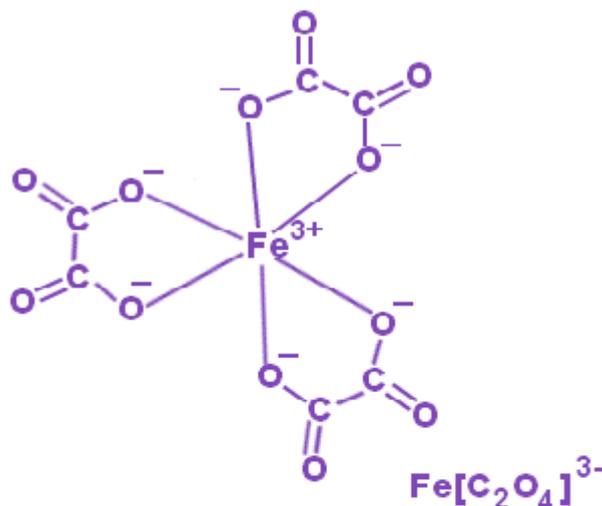
L'atome centrale est le fer, qui est ici de degré d'oxydation III. Les ligands sont les différentes molécules d'eau autour du fer. La réaction de formation de ce complexe s'écrit simplement :



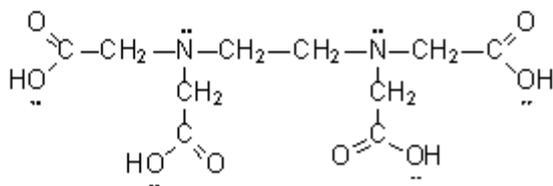
La liaison entre un métal et son ligand est décrite comme un don d'un doublet de la part du ligand. Par exemple, pour le complexe ci-dessus, la liaison est formée par le don d'un des deux doublets de la molécule d'eau. Néanmoins, une molécule d'eau est un ligand monodenté, c'est à dire qu'il ne peut se lier au complexe que par un seul site. Il existe des ligands qui sont polydentés.

Monodentate ligand Cl^- 

Bidentate ligand oxalate ion



Polydentate (Hexadentate) ligand : EDTA



Les complexes ont de multiples utilisations (indicateurs colorés, médicaments,...)

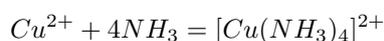
2.2 Complexe cuivré

On peut prendre l'exemple du tetraaminecuivre(II) qui a donc comme ion centrale le cuivre(II) et comme ligands 4 NH_3

<https://www.youtube.com/watch?v=DkS5rzGGpEc&fbclid=IwAR0AopQJHPsQ5TkDYqfT5NDeQyocM-eZSrQGUGxJ-1RXmcsSSt=0m33s>

On pourrait étudier qualitativement cette réaction (rendement) avec par spectrophotométrie.

La réaction peut se résumer par :



Dans la vidéo on a 20 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $M=249.68$ g/mol et 30 mL de solution de NH_3 à 25 % densité 0.91 kg/L, $M(\text{NH}_3)=17$ g/mol.

Donc $n_{\text{Cu}} = \frac{20}{249.68} = 0.08$ mol.

$n_{\text{NH}_3} = \frac{V \cdot d \cdot 0.25}{M(\text{NH}_3)} = 0.4$ mol.

Cu^{2+}	+	4NH_3	\rightleftharpoons	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
n_{Cu}		n_{NH_3}		0
$n_{\text{Cu}} - x_{\text{max}}$		$n_{\text{NH}_3} - 4x_{\text{max}}$		x_{max}

Le réactif limitant est donc le Cuivre(II) et on s'attend à obtenir 0.4 mol de complexe. On pourrait calculer le rendement par spectroscopie.

Questions

Courbe I-E pour l'électrolyse du zinc ?

Pourquoi le trioxalatoferrate c'est vert ? (Sans invoquer la théorie du champ cristallin)

Équation de l'oxydation de ZnS ? Qui est oxydé ?

potentiel standard des couple H_2O/O_2 , H^+/H_2 et Zn^{2+}/Zn ?

Maille de la blende ?

Quel type de rendement peut-on calculer à l'issue de l'hydrométallurgie ? Rendement faradique (électrolyse).

Test caractéristique : pourquoi tester le cuivre avec I- ? Le I- ne réagit pas avec le zinc, réaction cinétiquement lente.

Géométrie du tétraaminecuivre (II) ?

tétraaminecuivre (II) : Si on met un acide aminé à la place de l'ammoniaque, maximum d'absorption ? Bidentate, oxygène moins bon donneur que azote donc longueur d'onde absorbée plus grande

Synthèse inorganique la plus répandue en industrie qui n'est pas de la métallurgie ? Synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch)

Haptacité la plus répandue ? 4 et 6

Comment déterminer la stoechiométrie du complexe ? Méthode de Jobb

Pourquoi un complexe est-il coloré ? Transition d-d ou métal-ligand + levée de dégénérescence

Hémoglobine : culture g

Stéréochimie des complexes

Choix des électrodes pour l'électrolyse ? Aluminium : grande quantité
Potentiels standards

Autre méthode de récupération des métaux, à part hydrométallurgie ? Pyrométallurgie (à compléter).

En quoi consiste le grillage ? Sous haute température, oxydation par le dioxygène, dégagement de dioxyde de soufre (gaz toxique)

Synthèse inorganique industrielle répandue ? Synthèse ammoniac, engrais azotés.

Géométrie des complexes : Td, Oh, plan carré, distorsion Jahn Teller. Comparaison des λ_{max} en fonction des ligands.

Effet chélate, nombre coordination courant.

Magnétisme du complexe synthétisé.

Courbe I-E pour l'électrolyse du zinc/cuivre ?

Remarques

-