

LC 05 – SYNTHÈSES INORGANIKES

21 avril 2019

Lagoin Marc & Ramborghi Thomas

Niveau : Lycée

Bibliographie

✦ *Leçon réalisée en 2017, Thibaut Clarté* Copier-coller de sa première partie

✦ *site internet : sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org* Copier-coller pour la seconde partie sur les complexes

✦ *La chimie expérimentale 1 et 2, JFLM* Pour les expériences

Prérequis

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

Expériences

- 🔥 Électrolyse du sulfate de cuivre
- 🔥 Synthèse d'un complexe ammoniacal du cuivre

Table des matières

1 Synthèse d'un métal : le cuivre	2
1.1 Préambule sur les métaux	2
1.2 Présentation d'une synthèse industrielle du cuivre à partir de minerai d'oxyde	3
1.3 Détail d'une étape de la synthèse : l'électrolyse	3
2 Synthèse d'un complexe du cuivre	4
2.1 Présentation générale	4
2.1.1 Définitions	4
2.1.2 Équation de formation d'un complexe	4
2.1.3 Propriétés et applications des complexes	5
2.2 synthèse du tetraamminecuivre II	5

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, etc...).

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).

1 Synthèse d'un métal : le cuivre

1.1 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, etc ...) 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.



FIGURE 1 – Schéma représentant les différentes étapes de l'obtention des métaux. Ce schéma, comme le reste de la leçon, a été pris dans la leçon de Thibaut Clarté.

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, etc ...). 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, etc ...).

1.2 Présentation d'une synthèse industrielle du cuivre à partir de minerai d'oxyde

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 hydro-métallurgie), du degré de pureté souhaité, ect ...

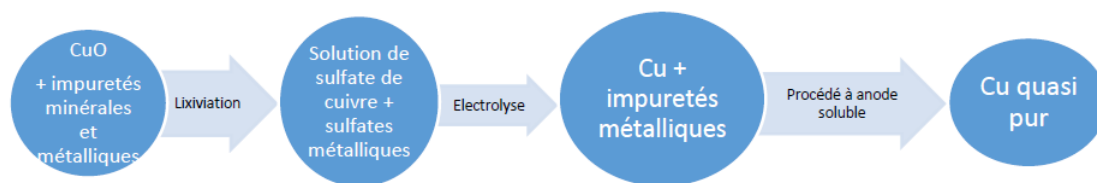
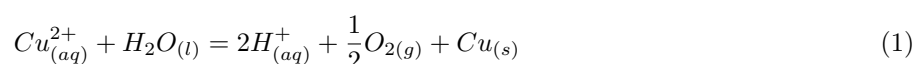


FIGURE 2 – Schéma représentant les différentes étapes de la synthèse du cuivre. Ce schéma, comme le reste de la leçon, a été pris dans la leçon de Thibaut Clarté.

- 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, etc ...)
- 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) :

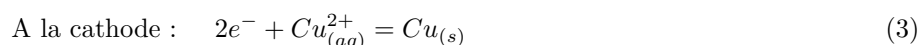
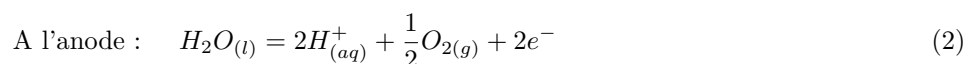


Là encore les sous-produits sont facilement valorisés.

- 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.

1.3 Détail d'une étape de la synthèse : l'électrolyse

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).



Obtention du cuivre par électrolyse

🔗 JFLM2 p 225

⌚ 3 min

Très bien expliqué dans le bouquin. Il faut lancer la manip avant d'arriver à cette section pour obtenir une masse de cuivre non négligeable sans devoir attendre sans rien faire.

2 Synthèse d'un complexe du cuivre

2.1 Présentation générale

2.1.1 Définitions

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.

- 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+} , Co , Co^{2+} , Ni , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ .

- Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet non liant.

Exemples : ligands moléculaires : H_2O , NH_3 , CO ligands ioniques : Cl^- , I^- , NC^- , HO^-

Parmi les ligands, nous distinguons :

- * 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 , NC^-

- * Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets est polydentate.

Exemples : Ethylènediamine (bidentate) : $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$, Ion Y^{4-} (hexadentate) : tétra base conjuguée de l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique)

Type de liaison établis :

Vous avez déjà vu les liaisons covalentes : Chaque atome fournit un électron dans l'établissement de la liaison.

Pour un complexe, il s'agit de liaison covalente de coordination : 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.

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

Un complexe peut être chargé, positivement comme l'ion tétraamminecuivre(II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, négativement comme l'ion tétraiodomercurate (II) $[HgI_4]^{2-}$. Il peut également être neutre comme le pentacarbonylfer : $[Fe(CO)_5]$. La charge d'un complexe est égale à la somme algébrique des charges du métal central et de celles des ligands.

2.1.2 Équation de formation d'un complexe

En solution aqueuse, un ion métallique noté M réagit avec n ligands notés L, pour former le complexe ML_n selon l'équation globale :



On définit la constante de formation globale d'un complexe K_f ou β . Elle caractérise l'équilibre de formation du complexe. Plus β est grande, plus le complexe est stable.

$$\beta = \frac{[ML_n]_{eq}}{[M]_{eq} \times [L]_{eq}^n} \quad (5)$$

Exemple : $Cu_{(aq)}^{2+} + 4NH_{3(aq)} = [Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$

$$\beta = \frac{[[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}]}{[Cu^{2+}]_{eq} \times [NH_3]_{eq}^4} \quad (6)$$

2.1.3 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.
- Complexes d'intérêt biologique : 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 : ce sont respectivement la chlorophylle et l'hémoglobine.

Exemple : l'hémoglobine est une protéine dont la structure fait apparaître un complexe avec l'ion Fe^{2+} .

2.2 synthèse du tétraamminecuivre II

On se propose de synthétiser un complexe du cuivre le tétraamminocuivre (II) d'une très jolie couleur bleue. 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 réalité, ce complexe est un octaèdre déformé où deux ligands aqua viennent s'ajouter aux quatre ammoniacs.



Obtention du cuivre par électrolyse

⚡ JFLM1 p 114

⊖ 3 min

Très bien expliqué dans le bouquin. Des mesures d'absorbance doivent être réalisées en préparation afin de limiter le temps de manip.

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.