

LC04 – SYNTHÈSES INORGANIQUES

1^{er} juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : Lycée (terminale STL)

Bibliographie

✦ *Chimie industrielle* Perrin, scharff

✦ *Métallurgie* Philibert, Vignes, Bréchet, Combrade

✦ JFLM 1 et 2

expériences

Prérequis

- Oxydo-réduction
- Spectro UV-visible
- Modèle de Lewis
- Chimie verte
- Electrolyse

Expériences

- ✦ électrolyse du cuivre
- ✦ purification du cuivre
- ✦ complexation (tétraamminecuivre II)

extrait de programme

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.

Table des matières

1 Hydrométallurgie : synthèse d'un métal	2
1.1 Introduction sur les métaux	2
1.2 Les étapes de la synthèse	3
1.3 Electrolyse	4
1.4 Purification	5
1.5 Réduction de CuO par le dihydrogène (tampon)	5
2 Synthèse d'un complexe	6
2.1 Présentation des complexes	6
2.2 Synthèse d'un complexe de cuivre	6
2.3 L'utilisation des complexes	8

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 et organique...).

On va aujourd'hui voir par l'exemple du cuivre, élément fondamental dans le monde d'aujourd'hui (fil électrique, plomberie, informatique, bijoux...), les étapes menant du minerai à un matériau utilisable, puis à un édifice chimique que l'on va définir pour l'occasion, un complexe de cuivre.

Synthèse chimique : ensemble de réactions chimiques contrôlées permettant à un opérateur d'obtenir un ou plusieurs produits d'intérêt. Une synthèse est inorganique si on considère uniquement des espèces dénuées de liaisons C-H.

Problématique : Comment sont réalisées les synthèses inorganiques en industrie et en laboratoire?

1 Hydrométallurgie : synthèse d'un métal

Définition : L'hydrométallurgie est une technique d'extraction des métaux qui comporte une étape où le métal est solubilisé pour permettre sa purification.

On peut également penser à la pyrométallurgie pour la synthèse d'un métal. Cependant, cette voie est moins privilégiée dans le cadre de la chimie verte en raison de son coût énergétique et économique plus important et de l'impossibilité de traiter les minerais *in situ* et de mettre en continu les procédés d'extraction. (haut fourneaux, température jusqu'à 1600°C)

1.1 Introduction sur les métaux

La plupart des métaux sont naturellement présents sous forme de minerai (le zinc par exemple, est présent sous forme de blende ZnS). Ces minerais sont ainsi des formes oxydées des métaux avec de l'oxygène ou du soufre. Il existe néanmoins quelques exceptions : l'or et quelques minerais d'argent.

Le cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique. Il est juste au dessus de l'argent et l'or, et a des propriétés physiques et chimiques d'intérêt dans beaucoup de domaines. Il est le troisième métal le plus utilisé dans le monde après le fer et l'aluminium. Sa consommation annuelle est de **23.8 Millions de Tonnes** (bordel).

Définition : un *élément natif* est présent pur dans le sol. Les autres sont sous forme de *minerais*.

Définition : *Minerai*, roche contenant suffisamment de substances d'intérêt pour justifier son exploitation.

Le cuivre est présent naturellement dans le sol sous forme oxydée à l'état d'oxydes ou de sulfures. On peut citer à titre d'exemple la chalcopirite $CuFeS_2$, la chalcocite Cu_2S ou la covellite CuS . Cependant, les minerais de cuivre sont également associés à d'autres métaux sous forme d'impuretés (Au, Ag, Pb, Ni).

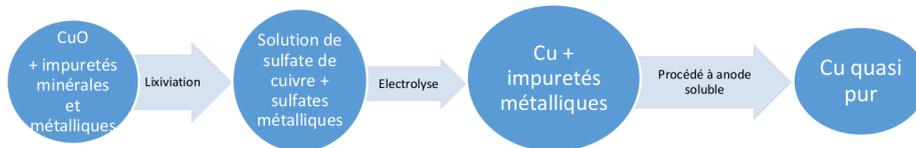


FIGURE 1 – Quelques exemples de minerai de cuivre. A gauche : la chalcopirite, au centre : la chalcocite et à droite : la covellite.



Tous les procédés d'extraction du cuivre sont bien sûr à mettre en lien avec la chimie verte.

1.2 Les étapes de la synthèse



- **Lixiviation**

définition : La lixiviation (du latin *lixivium* : lessive) désigne les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant, et notamment par l'eau circulant dans le sol.

Le principe de la lixiviation est donc de mettre le cuivre présent dans un sol en solution aqueuse, et de récupérer la solution ensuite. Ce principe s'oppose à la technique de minage direct, qui était viable dans les premiers gisements découverts, riches en cuivre (jusqu'à 9%), mais pas au 21ème siècle¹.

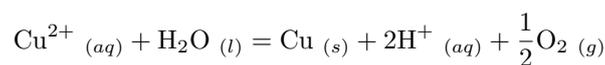
Niveau écologie c'est pas top, on le fait sur des tas de gravats dans des cuves généralement. Boues siliceuses acides, sous-produit un peu difficile à valoriser.

- **Étapes de tri**

Cémentation

- **Electrolyse**

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.

- **Purification**

1. https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction_du_cuivre

1.3 Electrolyse

Cette étape a pour but d'obtenir le métal sous sa forme métallique à partir de sa forme ionique dissoute en solution.

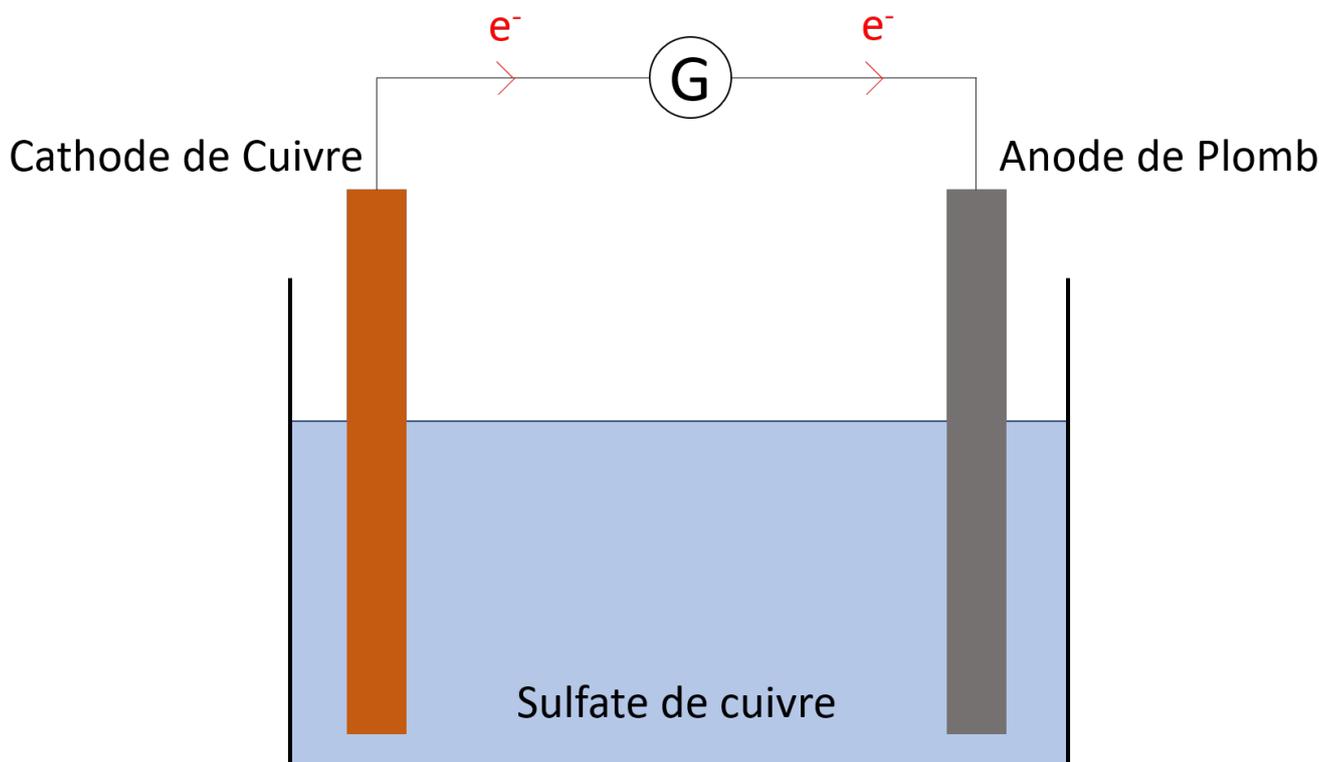
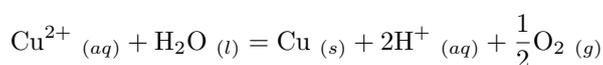


FIGURE 2 – Montage de l'électrolyse de cuivre.

Reprenons l'exemple du cuivre. L'électrolyse du cuivre fait intervenir une anode de plomb et une cathode faite du cuivre pur trempant toutes les deux dans une solution de sulfate de cuivre acidifiée. On peut donc écrire les demi-équations d'oxydoréduction suivantes :

- à l'anode de plomb : $\text{H}_2\text{O} (l) = 2\text{H}^+ (aq) + \frac{1}{2}\text{O}_2 (g) + 2e^-$
- à la cathode de cuivre : $\text{Cu}^{2+} (aq) + 2e^- = \text{Cu} (s)$

L'équation de la réaction est alors



Electrolyse du cuivre

⚡ JFLM



À lancer au début de la leçon, sans oublier de peser l'électrode de cuivre.

Tremper une électrode de plomb et une électrode de cuivre pur dans une solution acidifiée de sulfate de cuivre à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Connecter les deux électrodes à un générateur (borne - sur l'anode et borne + sur la cathode) et imposer une tension de 1 V. Attendre une dizaine de minute puis peser l'électrode de cuivre pour connaître la masse de cuivre déposée pendant l'électrolyse.

On définit le rendement faradique comme le rapport de la masse de cuivre obtenue sur la masse de cuivre maximale théorique que l'électrolyse aurait pu produire. Il n'est pas de 1 car on effectue aussi la réduction du solvant et d'autres ions présents dans la solution.

$$R_F = \frac{m_{reel}}{m_{th}}$$

$$m_{th} = \frac{M(\text{Cu})It}{n\mathcal{F}}$$

$$\mathcal{F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

1.4 Purification

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.



Purification du cuivre par électrolyse à anode soluble

↗ Porteu-de Buchère p190



Peser la plaque de cuivre avec précision.

Cuivre au + du générateur, graphite au -, plonger les électrodes dans une solution de sulfate de cuivre à 0.1 mol/L. Placer une résistance de 10 Ω en série pour suivre la tension au cours du temps aux bornes de la tension. Régler l'alimentation de manière à avoir une valeur stable du courant de l'ordre de 200 mA et enclencher l'acquisition.

Après environ 15 min, arrêter l'électrolyse en notant précisément la durée. Observer le dépôt rouge sur le graphite. Essuyer la plaque de cuivre et la peser avec précision.

Peser aussi le graphite.

1.5 Réduction de CuO par le dihydrogène (tampon)

On peut directement réduire CuO en introduisant directement du dihydrogène en flux continu dans un tube contenant l'oxyde chauffé à 900 K.

La méthode peut paraître alléchante (cf les sous-produits « sympathiques ») mais l'usage du dihydrogène (coûteux et dangereux) ne plaide pas en sa faveur. On notera, en outre, qu'on a travaillé avec du CuO pur, ce qui rend la comparaison avec la méthode industrielle fantaisiste. En réalité, cette méthode n'est pas utilisée industriellement pour la synthèse du cuivre métallique. Néanmoins, on retiendra que la réduction d'oxydes métalliques par le dihydrogène ou le monoxyde de carbone est couramment utilisée pour la synthèse du fer, du nickel ou de l'uranium par exemple.

Nous avons vu quelques procédés industriels de synthèse du cuivre métallique. Ce cuivre, une fois en solution, peut aussi être à l'origine de nouvelles synthèses inorganiques réalisées cette fois à l'aide de produits purs et non de substances naturelles. On s'intéressera ici à l'élaboration d'un nouveau type d'édifice chimique, le complexe.

2 Synthèse d'un complexe

2.1 Présentation des complexes

Complexe chimique : Edifice chimique résultant de l'interaction faible (ie plus faible qu'une liaison covalente) entre un atome ou cation métallique (dit central) et une ou plusieurs molécules (neutres ou anioniques) appelées ligands. Par exemple, on peut citer le tétraamminecuivre (II).

On peut décrire la liaison métal ligand comme le don d'un des doublets non liant du ligand au métal, comme par exemple le ligand hydroxo HO^- qui peut céder un doublet.

Denticité : Nombre maximal de liaisons faibles que peut établir un ligand avec un métal. Par exemple, le ligand hydroxo est monodentate tandis que l'ion oxalate est bidentate et la triéthylènetétramine est tétradentate.

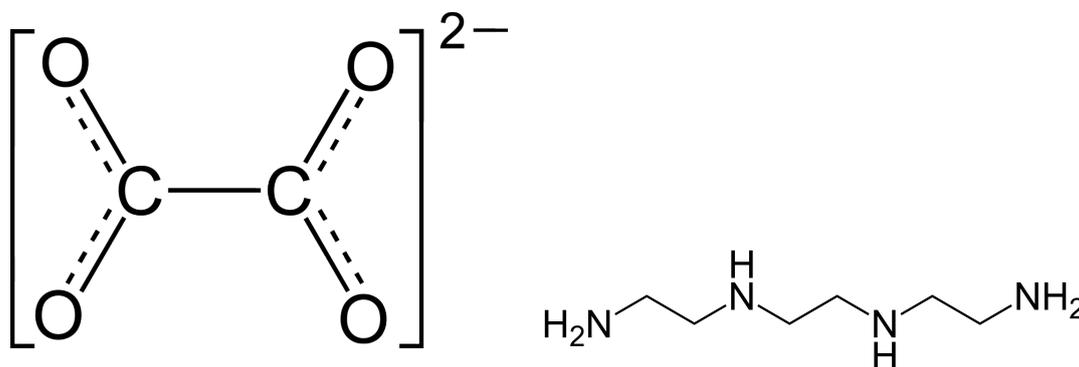


FIGURE 3 – Ion oxalate (à gauche) et triéthylènetétramine (à droite).

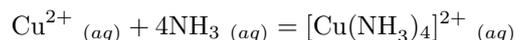
L'équation générale de formation d'un complexe est : $mL^{q-} + M^{p+} = ML^{p-mq}$ où M est l'atome central et L le ou les ligands. Par exemple, $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Les complexes sont des espèces chimiques ayant des applications multiples : indicateurs colorés, solubilisant, médicaments, catalyseur...

On va voir comment synthétiser un complexe à partir de notre vieil ami le cuivre.

2.2 Synthèse d'un complexe de cuivre

On se propose de synthétiser un complexe du cuivre le tétraamminocuisse (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). On va pour cela mettre en avant l'existence d'une complexation successive : on va faire des complexes successivement de plus en plus chargés en NH_3 . L'équation de la réaction est



On va pour cela suivre le protocole suivant : d'abord on va synthétiser, en préparation, du tétraamminecuivre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, puis on va montrer les complexes successifs.

Complexation

☞ le poly

⊖

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.

Protocole expérimental :

1. 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.

2. Ajouter ensuite, sous la hotte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac à 2 mol.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 (pur) : un précipité 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 Buchner puis laver les cristaux avec 5 mL d'éther diéthylique.

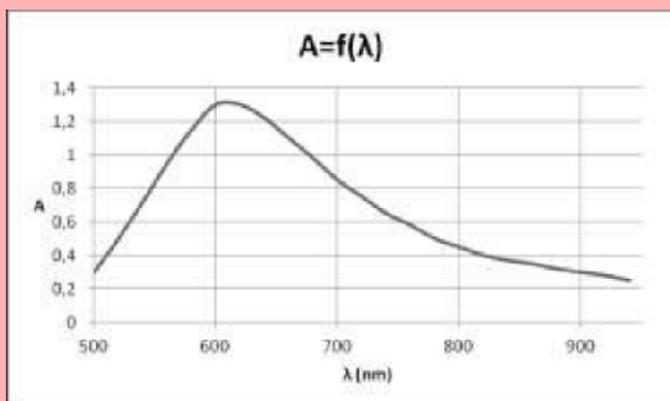
À partir du solide synthétisé, une solution aqueuse, couleur bleu nuit, de complexe tétraamminecuivre (II) à la concentration $C = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ est préparée.

$M = 227.7$ (c'est un sel avec SO_4)

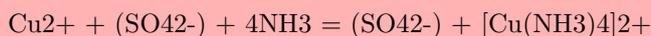
$m = \text{MCV}$

Pour 1L, 4,55g.

Faire le spectre et le comparer au spectre théorique trouver dans les ressources type livre.



Les équations misent en jeu :



rendement

2.3 L'utilisation des complexes

Les complexes sont, au delà de colorants, des molécules d'intérêt public notoire. Parmi les usages courant des complexes, on peut citer leur omniprésence en biologie, notamment en catalyse biologique. Le fer des globules rouges par exemple forme des complexes fixateurs de l'oxygène.

Les complexes peuvent aussi servir d'indicateur coloré, comme dans le cas que l'on a étudié précédemment, ou de médicament contre le cancer !

Le carboplatine, complexe anticancéreux

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Carboplatine>

Conclusion

On a donc vu comment synthétiser et manipuler des composés chimiques inorganiques, qui forment les briques de base de la chimie et sont massivement utilisés au niveau industriel. Il est essentiel de comprendre et de maîtriser ces synthèses afin d'en optimiser le rendement, tant chimique qu'énergétique. Au niveau industriel, l'objectif est bien entendu de réduire les coûts de production, mais il est important de garder en tête l'impact environnemental de la chimie à toutes les échelles, et de chercher à respecter quand cela est possible les principes de la chimie verte.