

## LC 04 - Synthèse inorganique

Niveau : Lycée Terminale (série Science et Technologie de Laboratoire) SPCL  
(enseignement Sciences Physiques et Chimiques en Laboratoire)

Prérequis :

- Les trucs qui faut !! Avancement d'une réaction, spectrophotométrie
- Principe de la Chimie verte

Objectif :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Synthèses inorganiques industrielles :</b> aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux. <b>Un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes.</b> Complexe, ion ou atome central, ligand, liaison.	- Analyser un ou plusieurs procédés industriels de synthèse d'une même espèce chimique en s'appuyant sur les principes de la chimie verte : <ul style="list-style-type: none"><li>. matières premières,</li><li>. sous-produits,</li><li>. énergie,</li><li>. catalyseur,</li><li>. sécurité.</li></ul> - 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.
Réaction de formation d'un complexe : <ul style="list-style-type: none"><li>- constante de formation globale d'un complexe,</li><li>- synthèse et analyse d'un complexe.</li></ul>	- 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 œuvre l'analyse qualitative et quantitative d'un complexe.
Complexes inorganiques, bio-inorganiques.	- Extraire des informations pour illustrer des applications des complexes inorganiques et bio-inorganiques.

Plan :

- I. Les complexes
  - A. Qu'est qu'un complexe ?
    1. Définition
      - a) L'atome, ou l'ion central
      - b) Les ligands
      - c) Types de liaisons
      - d) Indice de coordination
      - e) Charge d'un complexe
    2. Equation de formation d'un complexe
  - B. Propriétés et applications des complexes
    1. Couleurs et dosages spectrophotométriques
    2. Complexes d'intérêt biologique
  - C. Exemple de synthèse d'un complexe
- II. Procédé industrielle de synthèse inorganique
  - A. Procédé Haber-Bosch → synthèse de l'ammoniac
  - B. Chimie durable

## NOTES

### Introduction

- Qu'est ce que la chimie inorganique ?

La chimie minérale, aussi appelée chimie inorganique, est la branche la plus ancienne de la chimie. Elle comporte l'étude des divers corps simples existant dans la nature ou obtenus artificiellement et celle des composés qu'ils engendrent en réagissant les uns sur les autres, à l'exception des combinaisons avec le carbone qui sont étudiées à part et font l'objet de la chimie organique. Cependant quelques composés simples du carbone (certains oxydes de carbone, les carbonates, bicarbonates et cyanures ioniques, les carbures, excepté les hydrocarbures) sont classés parmi les composés inorganiques.

À l'origine basée sur des arguments historiques, cette distinction est de nos jours loin d'être absolue, et de nombreux recouvrements existent en particulier dans le domaine de la chimie organométallique.

- A quoi ça sert ?

La chimie inorganique est un domaine de recherche actif actuellement et possède des applications dans la plupart des aspects de l'industrie chimique, en particulier en catalyse, science des matériaux, pigments, surfactants, chimie médicinale, carburants, chimie de l'environnement et agriculture.

Nous allons nous intéresser dans cette leçon aux composés inorganiques que sont les complexes métalliques afin de comprendre comment ils réagissent et comment les synthétiser. Puis nous verrons le procédé industriel utilisé pour synthétiser l'ammoniac.

### I. Les complexes

<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/course/view.php?id=53&section=16>

#### 1. Qu'est-ce qu'un complexe ?

##### 1.1. Définition

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.

##### a. 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 :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

##### b. Les ligands

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

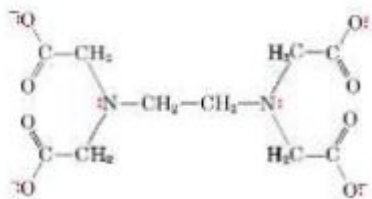
Exemples : ligands moléculaires :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$

ligands ioniques :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NC}^-$ ,  $\text{HO}^-$ .

- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un seul doublet est monodentate.

Exemples :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NC}^-$ .

- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets est polydentate.
- Ethylènediamine (bidentate) :  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .
- Ion  $\text{Y}^{4-}$  (hexadentate) : tétra base conjuguée de l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique)



### c. Type de liaisons

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.

### d. Indice de coordination

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

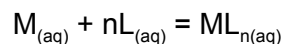
### e. Charge d'un complexe

Un complexe peut être chargé, positivement comme l'ion tétraamminecuivre (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , négativement comme l'ion tétraiodomercurate (II)  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Il peut également être neutre comme le pentacarbonylfer :  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

La charge d'un complexe est égale à la somme algébrique des charges du métal central et de celles des ligands.

## 1.2. Equation de formation de complexe

En solution aqueuse, un ion métallique noté M réagit avec n ligands notés L, pour former le complexe  $\text{ML}_n$  selon l'équation globale :

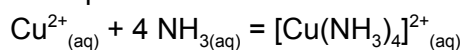


On définit la constante de formation globale d'un complexe  $K_f$  ou  $\beta$ . Elle caractérise l'équilibre de formation du complexe.

Plus  $\beta$  est grande, plus le complexe est stable.

$$\beta = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{eq}}}{[\text{M}]_{\text{eq}}[\text{L}]_{\text{eq}}^n}$$

Exemple :



$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{\text{eq}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^4}$$

## 2. Propriétés et applications des complexes

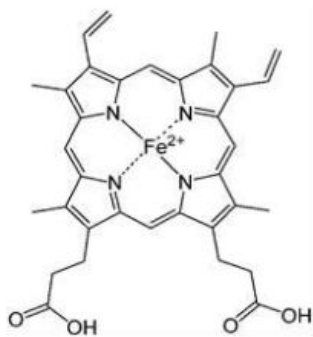
### 2.1. Couleurs et dosages spectrophotométriques

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.

### 2.2. 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.

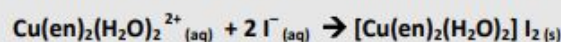
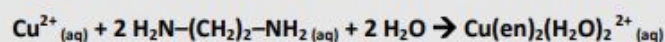
Exemple :



L'hémoglobine est une protéine dont la structure fait apparaître un complexe avec l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 3. Exemple de synthèse d'un complexe : Synthèse de l'iodure de diaquabis(éthylènediamine)cuivre(II)

**Équations de synthèse et de précipitation du complexe :**



**Etape A.** Introduire dans un ballon tricol, surmonté d'un réfrigérant et muni d'un thermomètre, 19 g d'acétate de cuivre(II) monohydraté et 50 mL d'eau distillée. Ajouter à l'aide d'une ampoule de coulée isobare 20 mL d'éthylènediamine monohydratée tout en agitant.

**Etape B.** Introduire une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. Chauffer la solution à 60 °C une quinzaine de minutes.

De fins cristaux violets apparaissent lorsque le mélange réactionnel est plongé dans un bain de glace.

Filtrer puis laver le précipité avec deux fois environ 10 mL d'éthanol froid. Le solide est obtenu avec un rendement moyen de 85 % environ ; une recristallisation dans l'eau est possible.

Synthèse avec protocole tableau d'avancement réactif limitant, analyse qualitative ou quantitative

## II. Procédé industrielle de synthèse inorganique

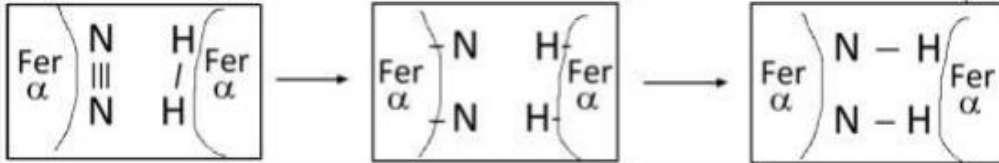
### → Synthèse de l'ammoniac avec le Procédé Haber-Bosch

Actuellement, la fabrication d'ammoniac  $\text{NH}_3$  repose sur la synthèse directe à partir de la réaction :



Cette synthèse est effectuée à une température de 450°C et sous une pression de 250 bars.

Un catalyseur est utilisé pour augmenter la vitesse de réaction : il s'agit du fer  $\alpha$  sous forme de microcristaux.



Les réacteurs doivent être conçus pour résister aux hautes pressions et pour évacuer la chaleur. La réaction étant exothermique, il faut en effet éviter que la température ne soit trop élevée, au risque de dégrader le catalyseur.

Le procédé Haber-Bosch a une importance économique considérable, car il est difficile de fixer l'azote en grandes quantités et à un coût peu élevé, à l'aide des autres procédés mis au point. Par exemple, le sel d'ammonium et le nitrate, obtenus à partir de l'ammoniac, servent à la fabrication de l'urée et du nitrate d'ammonium. Le procédé a également une importance militaire certaine, car l'ammoniac peut être transformé en acide nitrique, précurseur de la poudre à canon et d'explosifs puissants (comme le TNT et la nitroglycérine).

L'ammoniac sert le plus souvent à créer des engrais azotés synthétiques, considérés comme essentiels pour alimenter la population mondiale au début du xxie siècle.

#### → Description :

Le procédé Haber-Bosch consiste à favoriser la réaction exothermique de l'équation chimique à l'équilibre :  $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)} + \Delta H$

En génie chimique, cette réaction est réalisée en plusieurs étapes :

1. reformages (en amont du réacteur chimique) :
  - purifier le dihydrogène ;
  - éliminer les poisons catalytiques.
2. synthèse (dans le réacteur chimique) :
  - introduire du dihydrogène pur ( $\text{H}_{2(g)}$ ) ;
  - introduire du diazote ( $\text{N}_{2(g)}$ ) ;
  - synthétiser de l'ammoniac ( $\text{NH}_{3(g)}$ ) à l'aide de catalyseur.
3. extraction (en aval du réacteur chimique) :
  - séparer l'ammoniac des autres molécules ( $\text{N}_{2(g)}$  et  $\text{H}_{2(g)}$ ) par liquéfaction ;
  - recycler les molécules restantes.
4. recycler la chaleur produite.

Pour parvenir à effectuer ces étapes de façon économique, il faut que le système de production :

- fonctionne à des pressions de l'ordre de 200 atm ;
- fonctionne à des températures variant de 500 à 600 °C ;
- fasse circuler en permanence des gaz et des liquides sous haute pression ;

- recycle la chaleur produite.

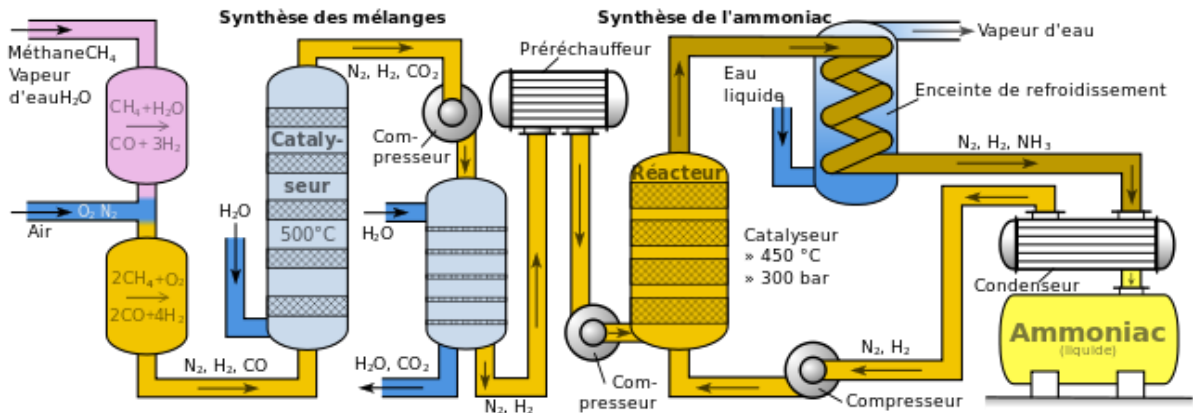


Diagramme sommaire montrant une application industrielle du procédé Haber-Bosch. Il expose les parties principales d'un site industriel, mais n'est pas nécessairement représentatif des sites réellement installés.

Respect chimie verte ?

les principes de la chimie verte :

Matière première

sous-produit

énergie

catalyseur

sécurité

Conclusion

Rappel des objectifs de cette leçon qui ont été atteint.

Ouverture : Cette leçon sera une base solide pour aborder les composés Organométalliques qu'ils verront en classe préparatoire/université.



## Leçon n°04 : Synthèse inorganique

<b>Niveau</b>	<b>Lycée</b>
<b>Prérequis</b>	Oxydoréduction Acides Bases
<b>Biblio</b>	/
<b>Plan</b>	I. <u>Chimie inorganique</u> 1. Ionosphère position du problème II. <u>Les complexes</u> 1. Définition 2. Nomenclature 3. Réaction de complexation 4. Rôle acide-base III. <u>Applications industrielles</u> 1. Procédé de Haber-Bosch 2. Pot catalytique

### Remarques :

IL MANQUE

Terminale STL OPTION SPCL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Synthèses inorganiques industrielles :</b> aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux. <b>Un exemple de synthèse inorganique au laboratoire : la synthèse des complexes.</b> Complexe, ion ou atome central, ligand, liaison.	- 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.
Réaction de formation d'un complexe : - constante de formation globale d'un complexe, - synthèse et analyse 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 œuvre l'analyse qualitative et quantitative d'un complexe.
Complexes inorganiques, bio-inorganiques.	- Extraire des informations pour illustrer des applications des complexes inorganiques et bio-inorganiques.

## Questions :

- Que veut dire ligand donneur et métal accepteur d'électron?

Accepteur  $e^-$  —> va avoir besoin de plus d'électrons pour respecter la règle de l'octet. Il va donner un doublet non liant. —> Liaison métallique.

Lewis

- Ligand ? Molécule neutre, négative, positive?

Souvent c'est des anions car ils sont donneurs d'électrons. Ou neutre  $NH_3$ ,  $H_2O$ .

- Qu'est ce qu'un métal chimiquement ? Dans le tableau périodique ?

Couche d

- Application d'EDTA

Doser les ions calcium et magnésium (ex pour avoir la dureté de l'eau) en utilisant l'indicateur coloré noir d'ériochrome

Il capte les cations de l'eau, et le neutralise : CALGON = EDTA

- Pourquoi le CO est dangereux ?

Le complexe hémoglobine CO plus puissant que complexe hémoglobine  $O_2$ . Donc prend tous les récepteurs de  $O_2$ . —> Plus de  $O_2$  = mort

Pour faire partir du CO il faut injecter du  $O_2$  sous haute pression (saturer l'organisme en  $O_2$ )

- Intérêt ammoniacal ?

Industrie des engrais.

Solide sous forme de poudre qui contient des sels nitrates d'ammoniums (ammonium qui aide la plante à pousser)

- Pot catalytique

Platine = catalyseur

10 aine/15 aine d'année en durée de vie

- Alumine :  $Al_2O_3$



# LC 6: Synthèse inorganique

①

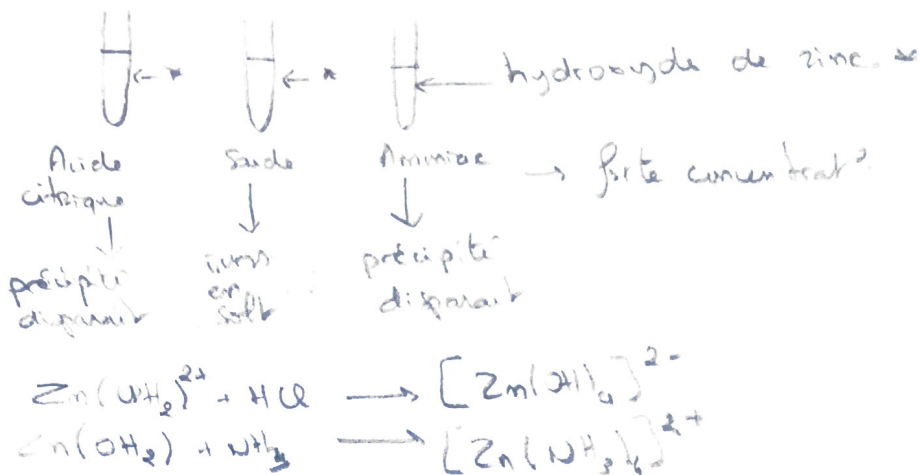
Niveau: Lycée

PR: - oxydoréduction  
- acides bases

Intro: ⚡

## I. Chimie inorganiques

- Acide / base
- Oxydoréduction
- Réact<sup>3</sup> de complexation

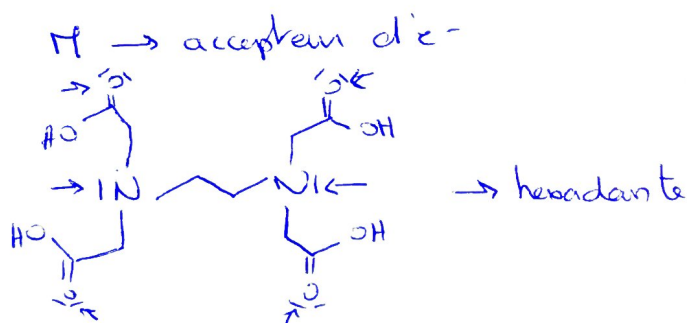
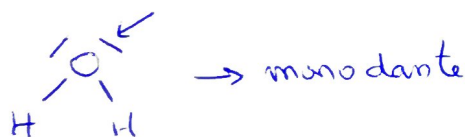


## II. Les complexes

### 1. Définition

En chimie, plus particulièrement en chimie inorganique, un complexe est un édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules), en interaction. L'étude des complexes trouve plusieurs applications en catalyse, en chimie organométallique et en chimie bioinorganique. Un complexe est souvent constitué d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands anioniques ou neutres qui délocalisent une partie de leur densité électronique. Ces complexes sont nommés « composés de coordination » et la chimie de coordination est la science qui les étudie.

Ligands  $\rightarrow$  donneur d'e-



### 2. Nomenclature

Ligands:  $\text{H}^+$  hydro

$\text{F}^-$  fluoro

$\text{CO}^-$  carbonyle

$\text{H}_2\text{O}$  aqua

$\text{NH}_3$  amine

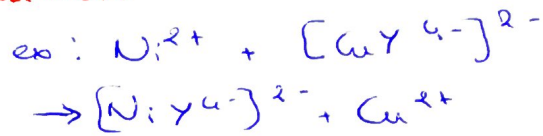
Complexe: nombre de ligands + nom de ligand + centre métallique + charge d'oxyd<sup>3</sup> du métal

Exemples :  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  : tétrahydroxozincate (II)

$[Co(H_2O)_6]^{3+}$  : hexaquacobalt (III)

hexaquacobalt III

### 3. Réaction de complexation



\* a) Couple donneur/accepteur

b) Constante d'équilibre



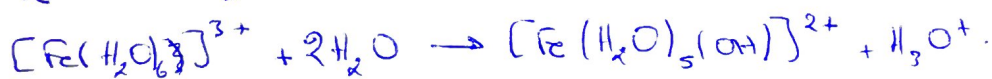
$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$



$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta}$$

### 4. Rôle acide-bases

Cations vont réagir avec l'eau pour capter  $H_2O$  ou donner  $H^+$



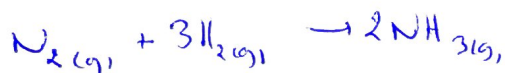
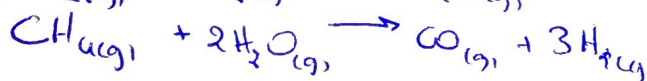
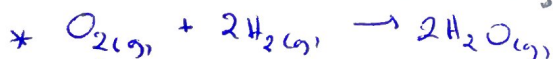
## III. Applications industrielles.

### 1. Procédé Haber-Bosch.

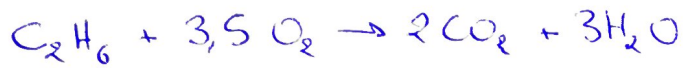
\*



+  $HCO_3^-$  pour que la réact° soit ds le sens de précipiter car créat°  $[Co(CO)_3]^{3+}$  réact°  $\Phi$



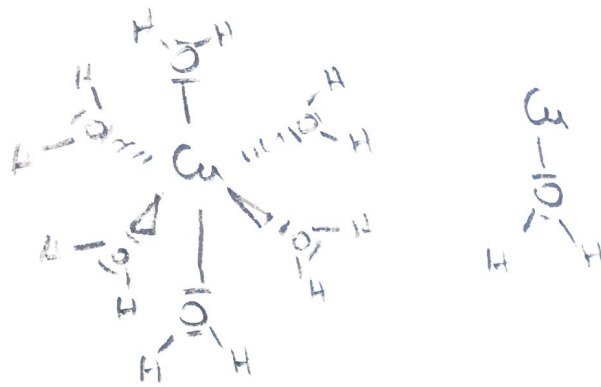
### 2. Pot catalytique



~~métaux précieux~~ Pt E.P. mine de monoxyle de carbone, méthane, NOX  
composé de métaux précieux: Pt, billes d'allumines.

Complexes:  $\text{CeO}_2$  (cérine)

Questions:



Applicat<sup>n</sup> de EDTA  $\rightarrow$  noir d'ériochrome (indicateur coloré)  
 $\rightarrow$  dureté de l'eau capte  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$