

Synthèses inorganiques

Pré-requis :

- Tableaux d'avancement
- Réactions acido-basiques et d'oxydoréduction
- Structure électronique des espèces
- Dosages

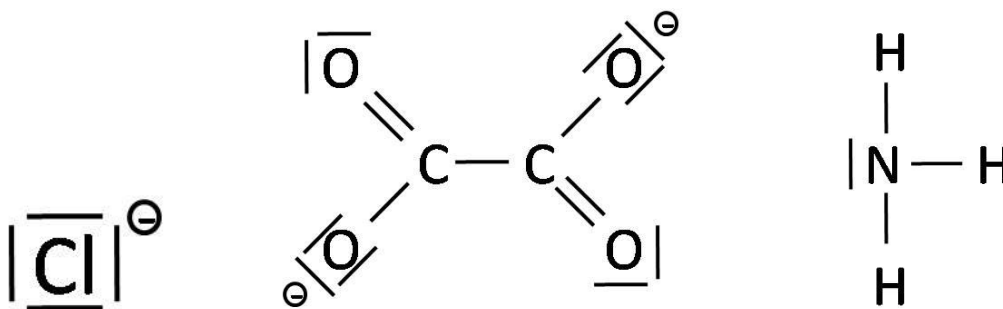
Intro :

- Synthèse = processus de création d'un produit par réactions chimiques (métaux purs, complexes, ...)
- Industrie : synthèse de produits nécessaires => optimisation du rendement et du temps
- Inorganique = pas de molécules organiques (molécules à base de Carbone-Hydrogène)
- Pour cette leçon, on choisit de prendre l'exemple de la synthèse d'un complexe

1. Complexes inorganiques

a. Définition

- Complexe = espèce chimique composé d'un ion central (ou atome central) + ligand
- Ion ou atome central = souvent métal (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Ni , etc) qui accepte doublet d'électrons
- Ligand = ion ou molécule possédant au moins un doublet non liant (Cl^- , NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

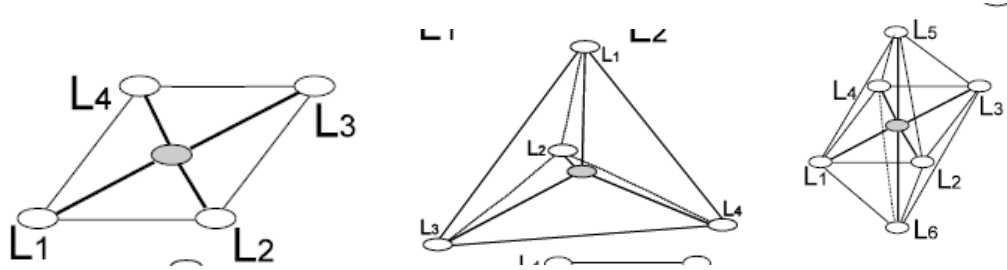


- Liaison complexe différent de covalente car les deux électrons viennent de la même entité

b. Propriétés

- Ligands monodentes (lié à l'atome central par une liaison : Cl^- , NH_3) ou polydentes (lié à l'atome central par plusieurs liaisons : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
- Indice de coordination : Nombre de liaisons entre l'ion central et les ligands (attention orthophenantroline)
- Géométrie :
 - $n=2$ => linéaire
 - $n=4$ => plan carré ou tétraèdre

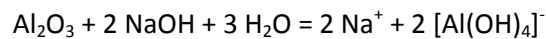
- $n=6 \Rightarrow$ octaédrique (cas le plus répandu)
- D'autres cas sont possibles mais rares (ex : $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^- \Rightarrow$ bipyramide trigonale ou pyramide à base carrée)



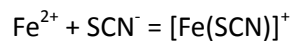
- Réaction de formation : $M + nL = ML_n$
 - Constante de formation : $K_f = \beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}_{\text{éq}}$ \Rightarrow plus β est grand, plus le complexe est stable

c. Utilisation des complexes

- Séparation des métaux (séparation de l'oxyde de fer III et de l'alumine de la bauxite) : Avec de la soude (NaOH) on forme le complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ alors que l'oxyde de fer III (Fe_2O_3) est insoluble :



- Complexes beaucoup utilisés pour leur couleur :
 - Pour analyse chimique (spectrophotométrie) : ion thiocyanate fer (II) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ (rouge)

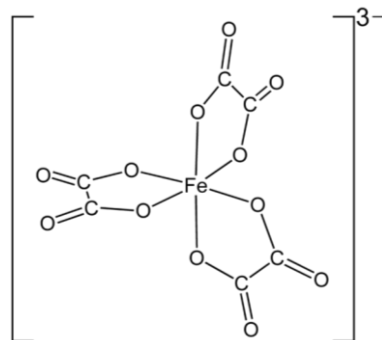


- Pigments : ferrocyanure ferrique de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (bleu)
- Manip qualitative de mise en évidence de quelques ions

2. Synthèse d'un complexe : le trioxalatoferate (III)

a. Le trioxalatoferate (III)

- Formule : $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- Indice de coordination : 6 (2 liaisons avec chaque ligands)



- Utilisé pour la photographie (développement) sous forme acide $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

- Utilisé dans les actinomètres chimiques (mesure d'intensité lumineuse) sous forme $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ car photosensible : la lumière casse les liaisons puis il y a une réaction rédox avec les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $CO_2/C_2O_4^{2-} \Rightarrow$ le composé jaunit (se renseigner davantage ?)

b. Synthèse du complexe

- Protocole expérimental :
 - 4,5 g d'oxalate de potassium monohydraté ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) + 10 mL eau distillée (chauffer un peu pour dissoudre)
 - **2 g** de chlorure de fer (III) hexahydraté ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$) (**peser avec précision car réactif limitant**) + 10 mL eau distillée
 - Mélanger les 2 + agiter avec baguette en verre
 - Protéger de la lumière (aluminium)
 - Placer dans eau + glace pour refroidir + gratter le fond de l'erlenmeyer avec baguette en verre pour déclencher la réaction \Rightarrow cristaux verts (si pas de cristaux ajouter 1-2 mL éthanol à 95% pour modifier un peu le solvant car les cristaux sont trop solubles dans l'eau)
 - Filtrer sur Buchner (sous vide)
 - Rincer avec 10 mL mélange 50/50 eau éthanol puis 10 mL d'acétone (remplace l'eau tout en étant plus volatile \Rightarrow facilite le séchage)
 - Laisser sécher à l'abri de la lumière puis peser
 - S'extasier devant la belle couleur verte
- Equation de la réaction : $Fe^{3+}_{(aq)} + 3 C_2O_4^{2-}_{(aq)} = [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}_{(aq)}$ (réaction quasi totale $\Rightarrow \beta \gg 1$)
- L'ion complexe s'associe ensuite avec les K^+ présents dans le milieu (de $K_2C_2O_4$) pour former $K_3[Fe(C_2O_4)_3]_{(s)} \cdot 3H_2O$ (cristaux verts qu'on observe)

c. Rendement de la synthèse

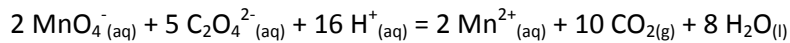
- Masses molaires (projeter les valeurs) :
 - $M(K_2C_2O_4 \cdot H_2O) = 184,2 \text{ g/mol}$
 - $M(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = 270,3 \text{ g/mol}$
 - $M(K_3[Fe(C_2O_4)_3]_{(s)} \cdot 3H_2O) = 491,1 \text{ g/mol}$
- Quantités introduites :
 - Dissolutions :
 - $K_2C_2O_4(s) + H_2O(l) = 2 K^+_{(aq)} + C_2O_4^{2-}_{(aq)}$
 - $FeCl_3(s) + H_2O(l) = Fe^{3+}_{(aq)} + 3 Cl^-_{(aq)}$
 - $K_2C_2O_4$: $n = m/M = 4,5/184,2 = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 - $FeCl_3$: $n = m/M = 2/270,3 = 7,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 - Il faut 3 moles de $K_2C_2O_4$ pour 1 mole de $FeCl_3$
 - \Rightarrow réactif limitant = $FeCl_3$
 - $\Rightarrow n_{\text{éq}} = 7,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- Rendement de la synthèse :

$$\eta = m_{\text{pesé}}/m_{\text{max}} \text{ avec } m_{\text{max}} = n_{\text{éq}} * M(K_3[Fe(C_2O_4)_3]_{(s)} \cdot 3H_2O) = 7,40 \cdot 10^{-3} * 491,1 = 3,63 \text{ g}$$

$$\eta = ???/3,63 = ??? \%$$

d. Dosage des ions oxalates

- Protocole expérimental :
 - 0,1 g de produit (**peser précisément**) + 30 mL d'eau distillée dans erlenmeyer
 - 20 mL de H_2SO_4 à 1 mol/L (pour rendre le milieu acide afin d'éviter la complexation de Fe^{3+} avec OH^- et la réduction de MnO_4^- en MnO_2)
 - MnCl_2 (pointe de spatule) => pour autocatalyser la réaction
 - Chauffer à 60°C
 - Titration par KMnO_4 ($C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L) : **$V_{\text{eq}} \approx 12 \text{ mL}$**
- Equation de la réaction :



- Quantité de matière mesurée : $n = (5/2) C_0 V_{\text{eq}} = (5/2) \times 2,0 \cdot 10^{-2} \times ??? \cdot 10^{-3} = ??? \text{ mol}$
- Quantité de matière théorique : $n = 3 m / M (\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_{(\text{s})} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 3 \times ??? / 491,1 = ??? \text{ mol}$
- => Comparer

Conclusion : Synthèse inorganique = procédé permettant de fabriquer une espèce chimique particulière. Peut être appliquée aux complexes qui sont largement utilisés dans des domaines variés. On peut vérifier la qualité en mesurant le pourcentage massique en eau et en faisant un dosage. La synthèse peut ainsi être appliquée à de grands domaines de l'industrie (spectrophotométrie, colorants, etc)

Ouverture sur synthèses organiques