

LC 04 Titre : Synthèse inorganique

Présentée par :

Correcteur :

date : 05/08/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
-------	---------	-----------------	------

Plan détaillé

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Buchère, P.-D. Epreuve orale de chimie. Dunod edition (2017).			
Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition (2011).			
Fosset, B., Baudin, J.-B., and Lahitète, F. Tout en Un Chimie PC-PC*. Dunod edition (2014).			
Fosset, B., Baudin, J.-B., and Lahitète, F. Tout en Un Chimie PCSI. Dunod edition (2016).			

[5] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. 40 expériences illustrées de chimie générale et organique.2012

PLAN :

I- Synthèses inorganiques industrielles : l'eau de Javel

I.a) Présentation de l'eau de Javel

I.b - Synthèse en laboratoire

I.c - Synthèse à grande échelle

II - Les complexes (15 min)

II.1) définitions

II.2) Synthèse

III - Complexes bioinorganiques, l'Hémoglobine (28 min)

Niveau choisi pour la leçon : Lycée (STL)

Prérequis : Dosage par titrage, Structure de Lewis, constante d'équilibre, électrolyse.

Lancement des deux expériences : synthèse de la javel et synthèse de l'oxalatofer III

Synthèses inorganiques : obtention de composés chimiques qui n'implique pas de modification de chaînes carbonées.

Domaine très large, ça peut être des synthèses très simple ou très complexes comme on le verra dans la leçon.

Prérequis, dosage du diode vu précédemment.

I)

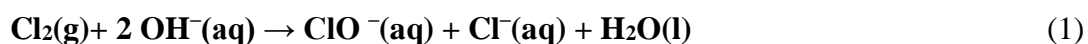
Lancer l'expérience 1 : synthèse de l'eau de javel sous hotte (~10 min de réaction, à chronométrer) [2]p264 (ou 337, page à vérifier)

- Mettre dans un bécher $V_0 = 100\text{mL}$ de NaCl à $[\text{Cl}^-] = 5\text{mol/L}$ et une électrode de graphite (anode) et une de fer (cathode). Le tout placé sous agitation magnétique
- appliquer une tension de 5 à 6 V (0,5 A)
- Démarrer le chronomètre (nécessaire pour le rendement faradique fait après)

Avec l'épidémie de COVID19, les médias ont pu nous présenter des personnes aspergeant les rues d'eau de Javel. L'eau de Javel est préparée depuis plus de 2 siècles et reste l'un des désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales. On va donc s'intéresser à la composition de ce produit et à sa production.

L'eau de Javel peut être obtenu en dissolvant du dichlore dans une solution contenant des ions hydroxyde. Elle contient des ions Hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$ qui sont responsables des propriétés décolorantes et oxydantes de l'eau de Javel.

L'eau de Javel est obtenue suivant la réaction :



L'eau de Javel est une solution basique non seulement pour s'assurer que le dichlore est transformé en ions hypochlorite mais aussi pour éviter la réaction des ions chlorure avec des protons H^+ .

En effet, il faut prendre garde qu'en milieu acide l'eau de Javel va réagir et former du chlorure d'hydrogène HCl qui est un gaz incolore, toxique et très corrosif. Il faut donc faire très attention lors de l'utilisation de l'eau de Javel dans le quotidien. ET SURTOUT NE PAS

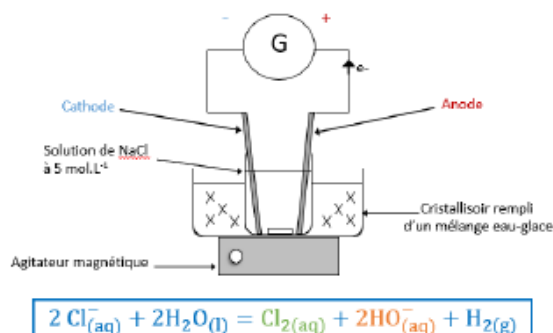
l'UTILISER AU MÊME TEMPS QU'UN ACIDE.

I.b) Synthèse en laboratoire

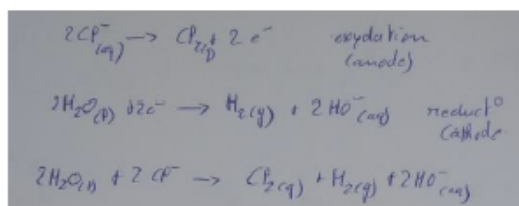
Le dichlore et l'hydroxyde de sodium sont, à l'heure actuelle, essentiellement produits par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

Présenter le montage lancé en début de leçon

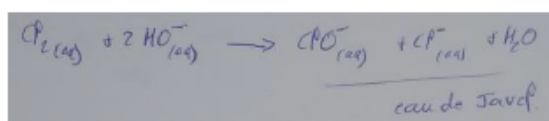
Schéma de la synthèse de la javel :



Demi équations de réaction :



En milieu basique le dichlore va se dismuter pour former des ions ClO^- et des ions chlorures (Cl^-).



Dosage de l'eau de Javel

éteindre le courant et noter le temps de réaction Δt

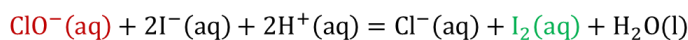
Combien d'eau de javel nous avons produit ? On ne sait pas comment doser les ions ClO^- , par contre on sait doser le diode.

Nous allons donc d'abord faire réagir les ions hypochloreux avec des ions iodure pour créer du diode que nous allons doser par la suite avec du thiosulfate (donne tetrathionate). C'est un dosage indirect.

Montrer slide du dosage.

#Expérience 2 : dosage de l'eau de javel [2]p292

- Mettre $V_1 = 5 \text{ mL}$ de la javel synthétisée, 10 mL de KI à 15% (ou 5%) et en dernier 5 mL d'acide éthanoïque à 3 mol/L



$$n(\text{I}_2) = n(\text{ClO}^-)$$

- Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L (**Faire en préparation et ajuster la concentration pour avoir une équivalence vers 10 mL**) puis faire devant le jury

$V_{\text{eq}} = ?$

Donc $[\text{ClO}^-] = \frac{n(\text{ClO}^-)}{V_1} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{eq}}}{2V_1}$ et au finale la quantité de matière de Javel formée est :

$$n^{\text{exp}}(\text{ClO}^-) = [\text{ClO}^-] * V_0 = [\text{ClO}^-] * 100.10^{-3}$$

Détermination du **rendement faradique** (rapport du nombre d'électron ayant effectivement servi à la synthèse avec le nombre d'électrons ayant circulés) :

$$Rq = \frac{n_{e-}^{\text{ClO}^-}}{n_{e-}^{\text{circ}}} \quad \text{Où} \quad n_{e-}^{\text{circ}} = \frac{i \Delta t}{F} \quad \text{et} \quad n_{e-}^{\text{ClO}^-} = 2. n(\text{ClO}^-)$$

$$\text{Donc } Rq = \frac{2Fn(\text{ClO}^-)}{i\Delta t}$$

À voir le rendement faradique, plutôt regarder le courant par rapport à la quantité de matière produite en fonction de la tension résultante. Alors on peut calculer la puissance à comparer avec :

La **consommation moyenne d'électricité** pour l'éclairage et l'électroménager pour une personne est de 1100 kWh/an en **moyenne**, soit environ 3 kWh par jour et par personne (<https://www.agence-france-electricite.fr/consommation-electrique/moyenne-par-jour/>)

Il est clair que ceci n'est pas rentable en industrie. La production mondiale annuelle de solutions d'hypochlorites est évaluée à plus de 600 000 tonnes et en France, il est commercialisé environ 245 millions de litres/an au grand public. (BUP 792). Il sert pour l'eau de javel, l'acide chlorhydrique ou le PVC.

(Si on n'a pas le temps ou on a mal compris le fonctionnement des cellules, ne pas les présenter, dire juste qu'elles existent et leur principe dans les grandes lignes.)

I.c - Synthèse à grande échelle (si on a le temps et on comprend ce qui se passe)

ON s'intéresse à présent à la synthèse industrielle de l'eau de Javel.

<https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/membrane-cell-process/>

<https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/>

Lire ceci pour la production industrielle d'eau de Javel, toucher 2 mots sans rentrer trop dans les détails (2em lien, premier pour les animations si nécessaire). On a un slide sur les procédées.

Transition : Afin de limiter la consommation d'énergie lors des synthèses, celles-ci peuvent être catalysées grâce à des complexes, molécules inorganiques auxquelles on va maintenant s'intéresser.

II - Les complexes (13 min)

II.1) Définitions (Plutôt vers 15 min)

Complexes : Edifices polyatomiques constitués d'un centre métallique et entouré par des ligands.

- Ion hexaaquacuprique (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
- Cation central : Cu^{2+} ;
- Ligands : H_2O .



Le nom complexe vient du fait que l'on avait du mal à comprendre leur structure parce que les liaisons de coordinations ne correspondent pas aux liaisons que l'on connaissait (métalliques, covalente...).

Centre métallique : cation de métaux de transition.

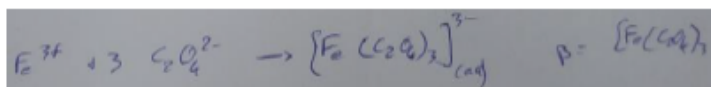
Souligner : **centre métallique**, et **ligands**

Ligand : espèce riche en électrons ex : H_2O , HO^- , CN^-

Densité du ligand :

- il est monodenté s'il n'établit qu'une liaison avec le centre métallique. Ex : CN^-
- il est polydenté s'il établit plusieurs liaisons avec le cation centrale (ex : ion oxalate, éthylènediaminetétraacétique (EDTA)) .

Pour chaque complexe, on peut lui associer une constante de formation :



C'est la synthèse que l'on a lancé en début de leçon.

Montrer sur slide un complexe.

II.2)

#Expérience 3 : Synthèse du fer acac ([5] p 211))

~Slide : Présentation des manips de la synthèse

-Synthèse en préparation (dans ballon avec ampoule de coulée, **avoir récupéré une petite partie mise à l'étuve pour qu'elle soit sèche au moment de la presentation.**)

-Essorer le brut réactionnel obtenu devant le jury

~Slide : Réaction globale de formation [5]p211 :

	$\text{Fe}(\text{Cl})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq})$	+	$3\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2(\text{l})$	=	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{s})$	+	$3\text{Cl}^-(\text{aq})$
$t=0$	n_0		n_1		0		0
$t=t_{\text{eq}}$	$n_0-\xi$		3ξ		$n_3=\xi$		3ξ

-Caractérisation par T_{fus} ($T_{\text{fus}}^{\text{tab}} = 180 \text{ à } 181 \text{ }^\circ\text{C}$ pour savoir si le solide formé est bien pur et celui que l'on attendait).

Utiliser le Fer acac séché à l'étuve fait en préparation

-Calcule du rendement :

$n_0=1,85 \text{ mmol}$ et $n_1= 9,79 \text{ mmol}$ donc le réactif limitant est $\text{Fe}(\text{Cl})_3(\text{s})$ et on s'attend à avoir $n_3=1,85 \text{ mmol}$.

$$\text{La quantité de matière de } \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \text{ obtenue} = \frac{m(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)}{M(\text{Fe})+15*M(\text{C})+21*M(\text{H})+6*M(\text{O})} = \frac{m(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)}{55,8+15*12+21*1+6*16} = \frac{m(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)}{352,8} = n^{\text{exp}}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)$$

$$\text{Calcule du rendement : } \rho = \frac{n^{\text{exp}}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)}{n^{\text{théo}}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)} = \frac{n^{\text{exp}}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3)}{1,85*10^{-3}} = ?$$

-Montrer le spectre UV-visible (fait en préparation),

Interpréter la couleur (attendu par le programme), comparer au spectre commercial

Transition : Les complexes ne se retrouvent pas qu'en laboratoire mais aussi dans notre corps où certains nous sont vital : comme l'hémoglobine

-Montrer le spectre UV-visible (fait en préparation), (si on a le temps, si non en parler rapidement).

Interpréter la couleur (attendu par le programme), comparer au spectre commercial

Transition : Les complexes ne se retrouvent pas qu'en laboratoire mais aussi dans notre corps où certains nous sont vital : comme l'hémoglobine

III- Complexe bio-inorganique : l'hémoglobine (lire PC/PC* et wikipedia)

~Slide : fixation du dioxygène sur l'hémoglobine

L'hémoglobine est une protéine qui transporte le dioxygène des poumons vers les différents muscles. L'hémoglobine est une structure quaternaire dont chaque sous-structure contient une

molécule appelée hème. Un hème est le résultat de la complexation d'une porphyrine (ligand tétradente) sur un centre métallique constitué d'un cation Fe^{2+} lié à une protéine. Dans un environnement riche en dioxygène, celui-ci va venir se lier au centre métallique en position trans du groupement protéinique. Cette réaction est renversible et dans les zones de faible teneur en oxygène le dioxygène lié à l'hémoglobine va se dissocier.

Le mécanisme de fixation du monoxyde de carbone est similaire sauf que le complexe formé est 200 fois plus stable que celui avec le dioxygène. La dissociation se révèle très difficile dans ce cas, ce qui explique la toxicité de ce gaz qui se comporte en ligand compétitif du dioxygène. (il faut une forte teneur en dioxygène pour lutter contre une intoxication)

(Il s'avère qu'une hémoglobine peut transporter 4 molécules de dioxygènes et que le mécanisme de fixation est coopératif : lorsqu'un O_2 est fixé, le suivant est beaucoup plus simple à fixer. Celui se comprend par le fait que l'interaction du O_2 avec l'hème influence la position des chaînes protéiniques voisines. L'ion Fe^{2+} haut spin dans l'hémoglobine désoxygénée (désoxyhémoglobine) est trop grand pour se situer dans le plan de la porphyrine, il se situe en dehors. La coordination du dioxygène comme 6^{ème} ligand provoque l'appariement des spins au niveau du centre métallique qui devient bas spin. l'ion Fe(II) bas spin est plus petit et va donc se rapprocher du plan de la porphyrine, ce mouvement exerce un effet levier sur le groupe protéinique relié aux autres sous-structures de l'hémoglobine qui vont-elles aussi bouger : origine de la coopérativité entre les hèmes voisins.)

→ se renseigner sur la structure des protéines, acides aminés ...

Points à faire passer :

- hémoglobine est un complexe
- O_2 est un ligand du complexe qui peut s'associer/dissocier avec lui (monodentate ?)
- Le monoxyde de carbone peut aussi se fixer à l'hémoglobine de manière beaucoup plus forte, donc l'oxygène ne se fixe plus, on « perd » une molécule d'hémoglobine.
- Molécule d'hémoglobine peut transporter jusqu'à 4 molécules de O_2

Conclusion :

La chimie des complexes métalliques est extrêmement importante: comme le montre l'exemple bio-inorganique, les complexes peuvent transporter des composés chimiques, et ont ainsi un rôle catalytique majeur très utilisé dans des synthèses industrielles.

Chimie inorganique a aussi des applications dans la biologie, surtout par le biais des complexes.

Beaucoup de synthèses industrielles sont des synthèses de chimie inorganique (si on se rappelle, parler de Haber Bosch).

Questions posées

Commentaires

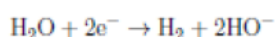
Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse de NaCl

Référence complète : Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition

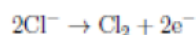
(2011).p.337 ;

Équation chimique et but de la manip :

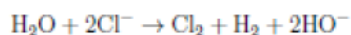
On peut synthétiser le dichlore par électrolyse de la saumure. Sur la cathode on observe la réduction de l'eau :



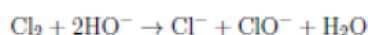
et sur l'anode l'oxydation des ions chlorure :



L'équation bilan de l'électrolyse est donc :



Sous agitation, on peut ainsi dissoudre le dichlore dans une solution basique qui conduit par dismutation à :



Phase présentée au jury :

- lancer l'électrolyse dès le début de la leçon ;
- mettre en évidence la formation de ClO^- avec l'iodure de potassium + empois d'amidon ;



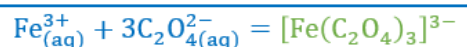
- comparer à un prélèvement avant l'électrolyse et un prélèvement de la préparation.

Durée de la manip : 15 minutes

Expérience 3 - Titre : Synthèse du complexe $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ [Buc17] p.291.

Référence complète : Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition

Équation chimique et but de la manip :



Puis dosage avec du MnO_4^-



	$2MnO_4^-$	$5C_2O_4^{2-}$	$+ 16H^+$	$\rightarrow 2Mn^{2+}$	$+ 10CO_{2(g)}$	$+ 8H_2O_{(l)}$
E.I.	n_{Mn}	n_{Ox}		0	0	excès
Equivalence	$n_{Mn} - 2x_{eq} = 0$	$n_{Ox} - 5x_{eq} = 0$		$2x_{eq}$	$10x_{eq}$	excès

$$n_{Ox} = \frac{5}{2} n_{Mn} = \frac{5}{2} [MnO_4^-] V_{eq}$$

Phase présentée au jury : Lancement de l'expérience en début de leçon. Le dosage est réalisé en leçon. LE rendement et l'estimation du nombre de molécule d'eau ont été faite en préparation.

Durée de la manip : 5 min en leçon pour le dosage. En préparation : 1h30

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

--