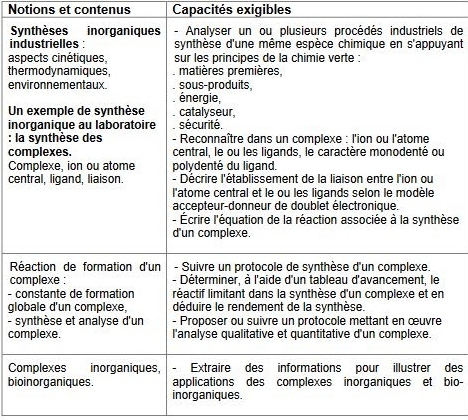
**LC 4 : Synthèse inorganique**

**Niveau :** Lycée (Tle STL-SPCL)

**Prérequis :** Electrosynthèse, équilibre chimique, spectroscopie UV-Visible, dosage

Programmes :



**Références**

**[1]** Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat, Deuxième édition

**[2]** Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard et al.

**[3]** L’eau de Javel :sa chimie et son action biochimique, BUP n°792 [**[lien]**](http://materiel-physique.ens-lyon.fr/Logiciels/CD%20N%C2%B0%203%20BUP%20DOC%20V%204.0/Disk%201/TEXTES/1997/07920451.PDF)

**[4]** Fiche de synthèse Séquence 15 : Les synthèses inorganiques , Terminale STL –SPCL Chimie et Développement Durable [[lien](https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/4623/mod_resource/content/0/CH%2015%20Synthese.pdf)]

**[5]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PCSI. Dunod, 2016.

**[6]** Porteu de Buchhhhère

**[7]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC\*. Dunod, 2014.

**[8]** Tristan Ribeyre, Tout en un Chimie PC-PC\*, de Boeck

**[9]** Wikipédia : hémoglobine

**[10]** Eau de Javel, Société Chimique de Francehttps://www.lelementarium.fr/product/eau-de-javel/

**[11]** Notes sur Electrolyse de l'eau de Javel

**Table des matières**

I- Synthèses inorganiques industrielles : l’eau de Javel 3

1. Présentation de l’eau de Javel 3

2. Synthèse de l'eau de Javel par Electrolyse : 4

3. Analyse de la synthèse d'eau de Javel réalisée par électrolyse (au laboratoire) 5

II- Synthèse inorganique en laboratoire : Les complexes 7

1. Définitions 7

2. Synthèse d’un complexe 9

III- Complexe bio-inorganique : l’hémoglobine 10

Conclusion : 11

Introduction :Pour définir la chimie inorganique on peut procéder par opposition à la chimie organique, il s'agit donc de la chimie qui ne s’intéresse pas aux molécules à chaînes carbonées essentiellement.

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

~Slide : Exemples de composés inorganiques;

*Voici des composés inorganiques d'intérêt, en parler brièvement.*

Dans cette leçon nous allons nous intéresser en particulier à la synthèse de l'eau de Javel, synthèse qui est réalisé à l'échelle industrielle et nous nous intéresseront à d'autres types de composés inorganique, les complexes, c'est notamment le cas de l'hémoglobine.

Lancer l’expérience Synthèse complexe oxalatofer III ([6] p.291) :

Il faut juste mélanger les solutions 1 et 2, placer en amont de l'alu autour de l'ernenmyer agiter quelques instants avec une baguette en verre et le placer dans un mélange eau glace, on peut mettre une fixation pour que ça tienne.

# I- Synthèses inorganiques industrielles : l’eau de Javel

## 1. Présentation de l’eau de Javel

*[3] : Article BUP eau de Javel*

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 dans un premier temps à l’historique de ce produit, à sa composition et à sa production.

~Diapo : Historique de la synthèse de l'eau de Javel

En 1770 un suédois Scheele découvre un gaz verdâtre par action de l’acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans plus tard les travaux de Gay-Lussac en France et de Davy en Angleterre montrent qu’il s’agit d’une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert).

On s’aperçoit que ce gaz à des propriétés décolorantes, il est alors utilisé en solution aqueuse pour blanchissement des textiles mais son emploi est délicat car cette solution dégage du dichlore toxique et sa teneur en chlore est faible (la solubilité du chlore dans l’eau est faible).

Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d’abord été dissous dans une solution alcaline d’hydroxyde de potassium.

**Ecrire la réaction au tableau : Dismutation du dichlore en milieu basique**

**Cl2(g)+ 2 OH–(aq) → ClO –(aq) + Cl–(aq) + H2O(l) (1)**

Cette solution contenant des ions hypochlorites ClO –, reçut le nom d’eau de Javel.

C'est l'occasion de nous intéresser quelques dangers relatifs à ce produit.  
Slide : Dangers de l'eau de Javel

Nocifs pour l'environnement, attention à sa sur-utilisation + Corrosif

Rq: La présence des ions hydroxydes rend la solution basique. Il faut prendre garde, 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. Ne pas utiliser un détergeant acide combiné avec de l'eau de Javel !!

Rq: La première électrolyse (électrolyse de l'eau) a été réalisée 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1842)

Rq: Dégradation de l’eau de Javel (à savoir, mais pas le temps d’en parler):

— Si T > 40°C, 3ClO−(a q)=ClO3−(a q)+2Cl−(aq) [10]

— Réaction avec l’eau, réaction lente (conservation de l’eau de Javel pendant 1 an) : ClO−(aq)=1/2O2(g)+Cl−(aq)

— Réaction avec des métaux, lumière

Transition : On a vu que la synthèse de l'eau de Javel, nécessite de synthétiser du dichlore, la réaction proposée par Scheele (Ecrire au tableau: MnO2(s) +HCl(aq) =MnCl2 +Cl2 +2H2O ) a été utilisée anciennement (fin du XIX siècle), il s'agit du procédé Weldon. Cette méthode conduit à un sous produit peu valorisable, nécessite d'extraire de la pyrolusite (MnO2 naturel) ou de la former par oxydation de Mn, et demande d'utiliser des quantités importantes de sels de manganèse. Il en résulte un cout énergétique et une pollution non négligeable. Avec l'essor de l'électricité une autre méthode est apparue plus efficace :

Rq : En savoir plus consulter : https://www.mediachimie.org/ressource/pr%C3%A9paration-de-dichlore-au-laboratoire

Aujourd'hui, on utilise une autre technique, on utilise pour cela le principe de l'électrolyse.

Rq: La première électrolyse (électolyse de l'eau) a été réalisée 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1842)

## 2. Synthèse de l'eau de Javel par Electrolyse :

Expérience : Lancer l'électrolyse de l'eau de Javel (Attention doit durer 3minutes, il faut lancer un chrono !!)

i=0,5A ;V=3,5/4V afin d'avoir n(ClO-)~5.10^-4mol

Don't forget l'amperemetre et le voltmetre

~Slide : Electrosynthèse de l'eau de Javel

Cette méthode permet de synthétiser de l'eau de Javel à partir de chlorure de sodium. Produit abondant sur Terre puisqu'il s'agit de sel.

L’eau de javel est synthétisée selon trois réactions simultanées :

• L’oxydation des ions chlorures à l'ANODE: 2Cl-(aq)=Cl2+2e−

• La réduction de l’eau à la CATHODE : 2H2O+2e−=H2+2HO-

Le dichlore et la soude étant dans le même milieux et vu que l'on agite, le dichlore va se dismuter selon la réaction (1) précédente :

* Cl2(g)+2HO−(aq)=Cl−(aq)+ClO−(aq)+ H2O(l)

Ceci mène donc à l'équation globale : **Cl-(aq) + H2O(l)=H2(g)+ClO-(aq)**

En fait on aurait pu directement accéder à ce résultat si on avait considéré ces couples Redox mais ceci permet de faire le lien ac la suite.

Rq : IMPORTANT Thermodynamiquement, il devait se passer l'oxydation de l'eau : O2(g)+ 4e- + 4H+ =2H2O (l) mais en fait il y a une grosse surtension, donc il se produit l'oxydation de Cl-.  
cf. [11] courbe i=f(E) OU [1] p.337 (si autre édition p.264)

Comment est réalisée cette synthèse à grande échelle ?

Arrêter la synthèse si cela fait trois minutes !!

2. Synthèse industrielle [3]

L’eau de Javel n’est que rarement produite directement par électrolyse comme on vient de le faire. A grande échelle elle nécessite un brassage vigoureux de l’électrolyte pour que les ions hydroxydes produits à la cathode réagissent avec le dichlore formé à l’anode? En effet la réaction entre le dihydrogène et le dichlore gazeux est explosive.

Elle n’est utilisée que pour des productions sur site d’eau de Javel de faible titre (< 1 % de chlore actif). C’est le cas de centrales nucléaires qui emploient l’eau de mer comme réfrigérant (par exemple à Gravelines, dans le Nord de la France) : l’eau de Javel évite le développement d’algues et de mollusques dans les canalisations.

Pour produire des eaux de Javel plus concentrées on passe d'abord par la production de dichlore et de soude séparément. (De plus usage industriel différents de ces produits, donc intéressant de séparer leur production).  
Puis on fait barboter le dichlore provenant de l'électrolyse précédent dans une solution d'hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse. comme on en a parlé en introduction, afin que le chlore se dismute. (Deux étapes au lieu d'une)  
Quel procédé industriel est mis en place ?

Il existe plusieurs procédés pour cette synthèse, dont le processus « cellule à membrane » (85% de la capacité de production en Europe) *et le processus « cellule à mercure » (ne parler que du processus cellule à membrane) => Na réagit avec Hg et la production de soude et de dihydrogène se fait dans un autre compartiment ensuite, pour se renseigner :*

*https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/chlore-j6215/procede-mercure-j6215v2niv10002.html*

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

Transition:

Pour résumer la synthèse de l'eau de Javel est réaliser par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium comme nous l'avons fait ici. Cette méthode convient pour des concentration qui sont faibles, à grande échelle et pour des concentrations plus élevées on sépare les produits Cl2 et OH- puis on fait ensuite barboter le dichlore dans la soude.

## 3. Analyse de la synthèse d'eau de Javel réalisée par électrolyse (au laboratoire)

**a) D'un point de vue du respect de l'environnement, de la chimie verte**

**- Les matières premières** sont : Chlorure de Sodium et Eau **Vs** MnO2 et sels de Manganèse

- **Sous produits** : dihydrogène : valorisable Vs MnCl2 difficilement valorisable

- **Energie** : Consomme énormément d'énergie électrique

La production de dichlore est très consommatrice d’énergie : 3 491 kWh sont en moyenne nécessaires pour produire une tonne de dichlore. C’est après la sidérurgie, l’industrie la plus consommatrice d’électricité : la consommation française représente 3 % de la production électrique d’EdF pour une production de dichlore d’environ 1,8 Mt/an. La production mondiale de dichlore est de l’ordre de 46 Mt/an.

-**Sécurité :** A grande échelle, on utilise une électrolyse (sans membrane) que pour de faibles concentrations sinon ce serait dangereux.

A propos du produit, l'eau de Javel ne doit pas entrée en contact avec un acide comme on l'a dit plus tôt.

Un autre critère à évaluer pour valider un protocole expérimentale est de calculer le rendement de la synthèse

**b) D'un point de vue du rendement de la synthèse**

Expérience: dosage de l’eau de javel [1] p.292 ou p.391 si deuxième édition

Il s'agit d'une électrolyse, nous allons donc calculer le rendement faradique de la synthèse, pour cela nous allons doser l'eau de Javel synthétisée.

Il s'agit d'un dosage indirect par iodométrie (colorimétrique)

~Slide : Dosage indirect des ions hypochlorite par le thiosulfate de sodium

Pour cela nous ajoutons à l'eau de Javel synthétisée (ac des éprouvettes graduées) un excès d'ions iodure (10mL de solution à 15% de KI [ça correspond à priori à 0,9mol/L] ) et 5mL de solution à 3mol/L d'acide éthanoïque. La solution apparaît brune (I3- puisque I- est en excès).

Présenter l'équation de réaction sur le Slide

Puisque I- est en excès, ClO- est le réactif limitant et **n(ClO-)=n(I2)**

Il nous suffit alors de doser I2 par du thiosulfate de sodium.

Rq: En excès pour ne surtout pas que la réaction suivante se fasse :

ClO- +2H+ +2Cl-= Cl- +Cl2 +H2O

**Dosage du diiode formé:**

A l'équivalence n(I2)=n(S2O32-)/2= C(S2O32-)\*Véq/2

D'où n(ClO-)exp= C(S2O32-)\*Véq/2 : donner la valeur sur le excel en rentrant Véq ac incertitude

Détermination du **rendement faradique :**

**η=Quantité de matière obtenue expérimentalement/quantité de matière prévue par la loi de Faraday connaissant i et t**

**n(e-)=I\*∆t/F or n(e-)=2n(ClO-) d'où n(ClO-)= I\*∆t/2F**

Avoir en tête les équations :

• L’oxydation des ions chlorures à l'ANODE: 2Cl-(aq)=Cl2+2e−

• La réduction de l’eau à la CATHODE : 2H2O+2e−=H2+2HO-

Le dichlore et la soude étant dans le même milieux et vu que l'on agite, le dichlore va se dismuter selon la réaction (1) précédente :

Cl2(g)+2HO−(aq)=Cl−(aq)+ClO−(aq) + H2O(l)

**η=**

Donner la valeur avec incertitude grâce à Excel

Rq: Lois de Faraday Q=i.t (1ere loi) et it=n.z.F où n est la quantité de matière libérée et z le nombre d'électrons échangés.

Ou η=Quantité d'élec théoriquement nécessaire/quantité d'élec utilisée

Rq: L'eau de Javel est commercialisée sous plusieurs niveaux de dilution. La quantité de chlore est exprimée en pourcentage de chlore actif (c.a.). Ce pourcentage représente la masse de dichlore formée à partir de 100 g d'eau de Javel. On trouve par exemple des bouteilles d'eau de Javel à 2,6 % de chlore actif et des berlingots d'eau de Javel concentrée à 4.8% % de chlore actif

Transition : Dans cette partie nous avons étudié et mis en place la synthèse de l'eau de Javel, nous avons vu comment était mise en place cette synthèse à l'échelle industrielle. Pour donner un ordre d'idée, en France en 2006 la production s'élevait à 245 millions de litres d'eau de Javel à 9,6 % de chlore actif . Ce type de synthèse inorganique, l'électrochimie, n'englobe aps du tout toute la chimie organique.

Dans une seconde partie nous allons nous intéresser à la synthèse au laboratoire d'un nouveau type d’espèces, extrêmement utile notamment pour catalyser des synthèses industrielles (ex : procédé Monsanto du méthanol à l’acide acétique avec un complexe au Rhodium) : les complexes

# II- Synthèse inorganique en laboratoire : Les complexes

## 1. Définitions

[4] [5]

**Complexe : 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.**

Diapo Exemples de complexe

*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:** Cu2+, Fe, Fe2+, Fe3+, Co, Co2+

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

Nous avons donc vu l'exemple d'un ligands moléculaires: H2O

Il y a aussi des ligands ioniques: Cl-, I -, NC-,HO-

Diapo: Exemple de ligands avec les complexes qui peuvent se former

Selon le nombre de doublets non liants disponibles sur le ligands, on parle de ligands polydentates (monodentate/hexadentate )

**Expérience mise en évidence de la structure des complexes :**

On part d'une solution de AgCl saturée que l'on sépare en deux tubes à essais (préparer cette solution juste avant l'arrivée des profs, elle noircit à la lumière, mettre de l'alu autour).

(attention, point trop de précipité sinon il faut rajouter beaucoup de NH3 pour dissoudre tout ce dernier... )

-On ajoute dans un tube à essai de l'ammoniac => Dissolution

L'idée serait de partir de solution de 1mL d'une solution 10-3 en AgNO3, ajouter 1 mL solution 10-3 de NaCl => précipitation de AgCl puis ajout qqs goutte NH3 concentré

Rq: On ne part pas de AgCl(s) puisqu'il est insoluble et noircit à la lumière

Rq: Pourquoi ne se forme t-i lpas un précipité de NaNO3 (s)?

NaNO3 est extrêmement soluble dans l'eau donc non

-On ajoute dans l'autre bécher du nitrate d'ammonium (en solution), il ne se passe rien.

L'idée serait de partir de solution de 1mL d'une solution 10-3 en AgNO3, ajouter 1 mL solution 10-3 de NaCl => précipitation de AgCl puis ajout NH4NO3 concentré (ou autre ammonium sans halogénure pour éviter le pb d'ion commun)

Rq: Pourquoi ne se forme t-il pas un précipité de NH4NO3 (s)?

NH4NO3 est extrêmement soluble dans l'eau donc non

**Explication:**

*Ammoniac : NH3, a un doublet non liant. Il se forme un complexe selon :*

***Ag+ (aq) +NH3(aq) =[Ag(NH3)]+(aq)***

*Ammonium NH4+ n'a pas de doublet liant, il n'y a pas d'équilibre de complexation, le sel AgCl reste saturé.*

**A un équilibre de complexation, on associe une constante d'équilibre, la constante de formation ß== 103,3**

*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...).Liaisons de coordination: les deux électrons de la liaison viennent du ligand. Cette richesse électronique des ligands a des conséquences, notamment sur le fait que les complexes soient souvent des espèces colorées, maintenant vous comprenez pourquoi le Cu2+(aq) est bleu, cela provient du complexe* *ion hexaaquacuivre (II)*

Transition : On va s’intéresser à leurs synthèses à travers la synthèse du trisoxalatoferrate(III) trihydraté

## 2. Synthèse d’un complexe

Il s'agit de réaliser la synthèse d'un complexe, le complexe K3[Fe(C2O4)3],3H2O. Ce complexe est photosensible, il faut donc veiller à le laisser le plus possible à l'abri de la lumière.

**Expérience** : [6] p.291

Diapo: Synthèse du trisoxalatoferrate

Nous avons lancé cette synthèse au début de la présentation, on récupère un précipité dans l'erlenmeyer, le filtrer au Buchner.

**Essorage : Filtration Büchner // On parle en réalité d'essorage sous pression réduite**

Diapo: Essorage sous pression réduite

Réaliser la filtration Bücher devant le jury:

1-Mouillage et mise en place du vide

2-Dépot

3-Titruration et lavage des cristaux en ayant coupé la pompe avant !

4-Récupération du produit puis fin de l’aspiration (Sinon Lolita pas contente !!)

Laisser quelques minutes sur la filtration en recouvrant d'un papier alu

Afin de déterminer le réactif limitant de la synthèse, nous allons dresser le tableau d'avancement de la synthèse :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| FeCl3,6H2O + 3K2C2O4,H2O  K3[Fe(C2O4)3],3H2O + 3KCl + 6H2O | | | | |
| Etat initial | n0==7,4.10-3 | n0'==2,5.10-2 | 0 | 0 | excès |
| Intermédiaire | n0-x | n0'-3x | x | 3x | excès |
| Final | 0 | 2,8.10-3 | 7,4.10-3 | 2,22.10-2 | excès |

*Le réactif limitant est le chlorure de fer (III).* On attend donc une quantité de matière maximale en complexe égale à 7,4.10-3 mol et donc une masse maximale **mmax=nmax\*M(K3[Fe(C2O4)3],3H2O)=7,4.10-3.491=3,6g**.

M(K3[Fe(C2O4)3],3H2O)=491g.mol-1

Pour déterminer le rendement de la synthèse

η=

Nous allons peser le produit obtenu, le produit obtenu en préparation est plus sec, il a été laissé qq temps à température ambiant, pesons celui-ci.

Si on a le temps, mise en évidence de la stoechimoétrie du complexe, notamment la présence des 3 molécules d'eau :

Diapo : Mise en évidence de la présence des molécules d'eau

Pourcentage massique en eau expérimental :

Pourcentage massique en eau théorique : =11%

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

# III- Complexe bio-inorganique : l’hémoglobine

[7] p566

[8] p.612

[9]

~Diapo: 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 Fe2+ lié à une protéine.

~Diapo: Hème et transport du dioxygène

Dans un environnement riche un dioxygène, celui-ci va venir se lier au centre métallique en position trans du groupement protéinique. Cette réaction est renversable 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 un intoxication)

(Il s’avère qu’une hémoglobine peut transporter 4 molécules de dioxygènes et que le mécanisme de fixation est coopératif : lorsqu’un O2 est fixé, le suivant est beaucoup plus simple à fixer. Celui se comprend par le fait que l’interaction du O2 avec l’hème influence la position des chaines protéiniques voisines. L’ion Fe2+ 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 6ème 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, se mouvement exerce un effet levier sur le groupe protéinique relié aux autre sous-structures de l’hémoglobine qui vont-elles aussi bouger : origine de la coopérativité entre les hème voisins.)

* se renseigner sur la structure des protéines, acides aminés

# Conclusion :

La synthèse ne concerne pas que la chimie organique. Les synthèses inorganiques sont aussi d’une grande utilité dans du point de vue industriel que du point de vue biochimique. Cela concerne notamment et particulièrement la chimie des complexes, molécules qui peuvent transporter des composés chimiques, et ont ainsi un rôle catalytique majeur très utilisé dans des synthèses industrielles.

(Ou Ouverture : Complexe, responsable de la couleur, notamment pour cette raison que le sang dans les artères est rouge, il n'a pas la même couleur : faux apparemment ! )

* Réaction de Heck (prix Nobel 2010) : synthèse d’un alcène subtitué grâce à un catalyseur complexe Pd(PPh3)2
* Bien connaitre son cours sur les complexes
* ATTENTION CONNAITRE DES TRUCS SUR HABER\_BOSCH, SYNTHESE NH3 cf. Optimisation LC 24)