

LC 4 Titre : Synthèses inorganiques

Présentée par : Rémi METZDORFF

Correcteur : N. LEVY

Date : 21/11/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon trouve son cadre dans les programmes de TSTL-SPCL. Elle couvre à la fois des notions de chimie industrielle et de chimie des complexes au laboratoires. Enfin l'ouverture vers la bio-inorganique / bio-mimétisme est attendue. Dans ce contexte, après une introduction clarifiant ce qu'on appelle la chimie inorganique (penser à présenter des illustrations iconographiques), la leçon s'articule autour de l'étude d'une synthèse inorganique industrielle puis au laboratoire et enfin une ouverture vers l'aspect bio-inorganique.

Concernant la partie « industrielle », vous devez être au clair sur deux synthèses essentielles : celle de l'eau de Javel et celle de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch). La première est, à mon avis, celle à présenter car elle permet de faire des expériences illustratives (voir ci-dessous), la seconde fera très certainement l'objet de questions du jury. **[Référence : Bottin-Mallet Tome 2]**

Concernant la partie « synthèse de complexe », plusieurs études sont possibles ($\text{Fe}(\text{acac})_3$ / $\text{Fe}(\text{oxalate})_3$ etc etc ... Faire le choix d'un exemple et le mener de bout en bout (expérience quantitative, analyse par spectrophotométrie etc etc...)

Enfin sur l'aspect bio-inorganique, il m'apparaît que deux exemples sont intéressants à présenter : le cis-platine et l'hème de l'hémoglobine. **En choisir un** et le détailler. Toujours éviter de vouloir tout présenter et donner l'impression de survoler.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Le plan est

I/ Synthèse du dichlore (1/en laboratoire 2/à grande échelle 3/ synthèse de l'ammoniac)

II/ Les complexes (définition et synthèse de fer oxalate)

III/ Complexes bio-inorganiques (1/hémoglobine 2/ Cis-Platine)

Quelques remarques :

- La synthèse de l'ammoniac est de trop (il faut connaître les grandes lignes car cela sera très certainement l'objet de questions) mais se concentrer sur la synthèse de l'eau de Javel et rendre l'expérience présentée quantitative (voir dans la discussion sur les manipulations)
- Pour la synthèse de complexe, l'analyse par spectrophotométrie est à effectuer. Cela ajoute une vraie plus-value à la leçon. Les complexes sont en général « colorés » et réalisent de nombreuses transitions énergétiques qu'on peut caractériser par spectro

- Au niveau bio-inorganique, ne traiter qu'un des deux exemples mais être davantage précis.
- Enfin (et surtout) comme toute leçon de lycée, **il faut en introduction présenter une iconographie qui suscite l'envie !** Ne pas rester dans un discours introductif trop formel et trop abstrait.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Électrosynthèse de l'eau de Javel

Attention à lancer cette expérience au préalable

Cette expérience a uniquement été présentée sur son aspect qualitatif. À mon avis, il faut la rendre quantitative en réalisant le titrage de la solution d'ions hypochlorite formée par iodométrie. Cela permet d'accéder notamment au rendement faradique. [Référence : Cachau RedOx]

Cette expérience de « laboratoire » permet de fixer les idées pour présenter l'aspect industriel de « cette synthèse » qui a en fait pour objectif de synthétiser le dichlore (dont l'utilisation principale sert pour la synthèse du PVC) conduisant à l'eau de javel par barbotage dans la soude. Faire le lien avec différentes méthodes (membranes, cathode Hg etc ...) [Référence : Bottin-Mallet Tome 2 + site web eurochlor]

Expérience 2 : Synthèse du fer oxalate

Bon choix. D'autres synthèses sont envisageables ($\text{Fe}(\text{acac})_3$ par exemple).

À mon sens, il faut ajouter l'analyse par spectrophotométrie !

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

La réflexion porte sur l'apport de l'expérimental au sein d'un enseignement scientifique.

Pour certains élèves, cet aspect concret, visuel permet de clarifier un discours abstrait et donc de les « raccrocher » au cours.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

1/ Site web : www.eurochlor.org

2/ Cours de Chimie Tome 2 – Bottin-Mallet

3/ Des expériences de la famille RedOx – Cachau

4/ Idée d'expérience bio-mimétique + explication sur l'hème de l'hémoglobine :

« Métallation de la mésotétraphénylporphyrine », Florilège de chimie pratique

LC 04 Titre : Synthèses inorganiques

Présentée par : Remi Metzdorff

Correcteur : Nicolas Levy

date : 21/11/19

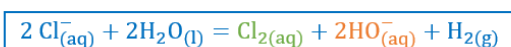
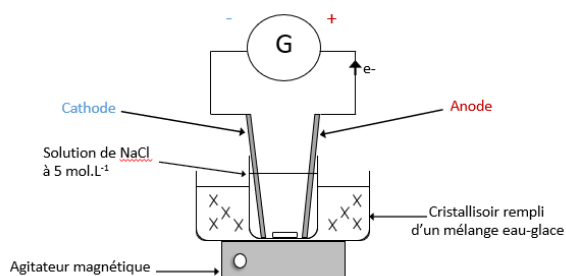
Compte rendu leçon élève

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).			

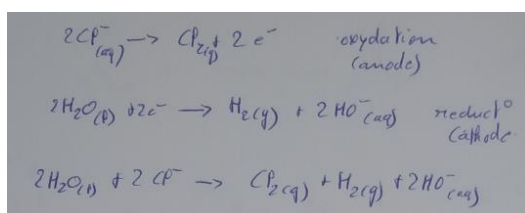
Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon : Lycée (STL)</u></p> <p><u>Prérequis</u> : Dosage par titrage, Structure de Lewis, constante d'équilibre, électrolyse.</p> <p><i>Lancement des deux expériences : synthèse de la javel et synthèse de l'oxalatofer III</i></p> <p><u>Synthèses inorganiques</u> : obtention de composés chimiques qui n'implique pas de modification de chaines carbonées.</p> <p>Domaine très large, ça peut être des synthèses très simple ou très complexes comme on le verra dans la leçon.</p> <p><u>I - Synthèse du dichlore (2 min)</u></p> <p><u>I.a - Synthèse en laboratoire</u></p>

On peut l'obtenir par électrolyse de saumure (eau salée), c'est l'une des deux expériences lancées en début de leçon.

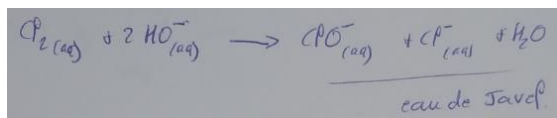
Schéma de la synthèse de la javel :



Demi équations de réaction :



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



On va mettre en présence l'eau de javel par de l'iodure de potassium qui va donner du diode. (sous la hotte)

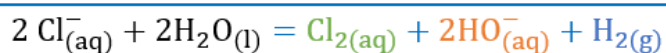
On se rend bien compte que cette expérience est inadaptée à une production massive d'eau de Javel.

I.B - Synthèse à grande échelle

Animation de la production de synthèse du dichlore ([lien](#))

On récupère l'eau de javel, mais aussi du dihydrogène et de la soude ! C'est donc un procédé très intéressant.

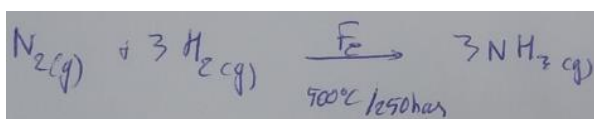
Il existe d'autre procédés :



Processus	Avantages	Inconvénients	Production en Europe (%)
Cellule à mercure	Dichlore de haute pureté Soude concentrée	Consommation énergétique élevée Utilisation de mercure	0
Cellule à diaphragme		Consommation énergétique élevée Diaphragme souvent en amiante	10
Cellule à membrane	Séparation des produits Consommation énergétique modérée	Nécessite une purification du dichlore	85
Autres			5

A l'échelle mondiale le dichlore représente 70 millions de tonne par an. Il sert pour l'eau de javel, l'acide chlorhydrique ou le PVC.

I.C Synthèse de l'ammoniac (11 min)



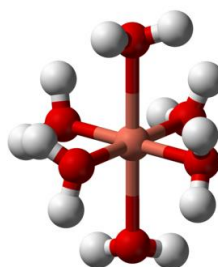
Les conditions expérimentales sont très difficiles (500°C/250 bar). On produit 100 millions de tonnes par ans, ce qui correspond à 1-2% de la production mondial en énergie soit plus de 100 réacteurs EPR.

Il existe des solutions pour consommer moins d'énergie avec des catalyses enzymatiques, qui sont très dures à faire, ou encore avec des complexes. On va s'y intéresser de plus près.

II - Les complexes (13 min)

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

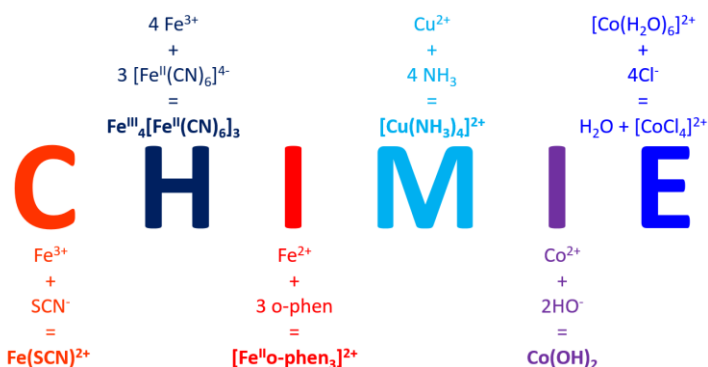
- Ion hexaaquacuprique (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$;
- Cation central : Cu^{2+} ;
- Ligands : H_2O .



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.

Expérience : utilisation des complexes pour faire apparaître le mots chimie.



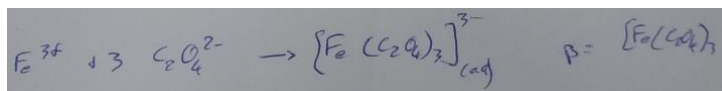
Les propriétés (fortes couleurs) des complexes dépendent des ligands qui entourent le cation.

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 central (ex : ion oxalate, éthylènediaminetétraacétique (EDTA)) .

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



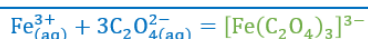
C'est la synthèse que l'on a lancée en début de leçon.

II.B - Synthèse d'un complexe (23 min)

Expérience : on mélange des ions fer³⁺ (chlorure de fer) avec des ions oxalates. On obtient une solution verte que l'on peut récupérer par filtration büchner. Filtration et récupération du produit.

Slide avec explication de l'expérience et les résultats. On obtient un rendement (obtenu pendant la préparation) de 79%.

Vérification de la stœchiométrie de ce complexe.



$$n^{\text{max}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$$

$$m_{\text{complexe}}^{\text{max}} = n^{\text{max}} M_{\text{complexe}}$$

$$\eta = \frac{m^{\text{exp}}}{m_{\text{complexe}}^{\text{max}}} = \frac{5,9}{7,4} = 79 \%$$

Tout d'abord on veut observer l'hydratation du complexe. Pour cela, on a chauffé (en préparation) le complexe à une température supérieure à 100 degrés pour que les molécules d'eau s'évaporent.

On observe une perte de 8\% de masse pour 11\%. On attribue ça à l'étuve où l'on avait séché préalablement le produit qui était trop chaude.

Maintenant on va doser les ions oxalates, pour vérifier la structure. On effectue le dosage avec du permanganate de potassium.



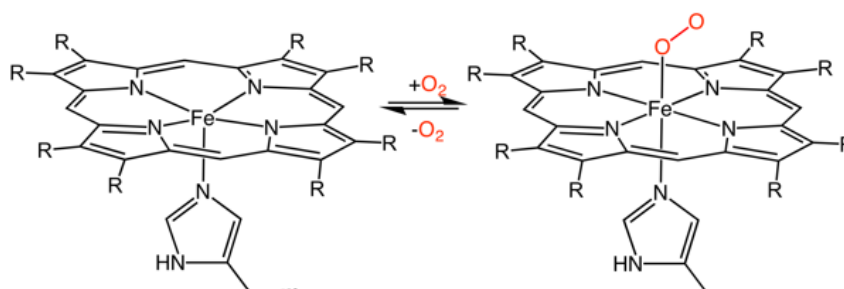
	$2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$					
E.I.	n_{Mn}	n_{Ox}		0	0	excès
Equivalence	$n_{\text{Mn}} - 2x_{\text{eq}} = 0$	$n_{\text{Ox}} - 5x_{\text{eq}} = 0$		$2x_{\text{eq}}$	$10x_{\text{eq}}$	excès

$$n_{\text{Ox}} = \frac{5}{2} n_{\text{Mn}} = \frac{5}{2} [\text{MnO}_4^-] V_{\text{eq}}$$

Expérience : réalisation du dosage. $V_{\text{eq}} = 12.4 \text{ mL}$. On en déduit : $n_{\text{Ox}} = 2.8$. Ce qui nous donne un 3 ions oxalates.

III - Complexes bioinorganiques (34 min)

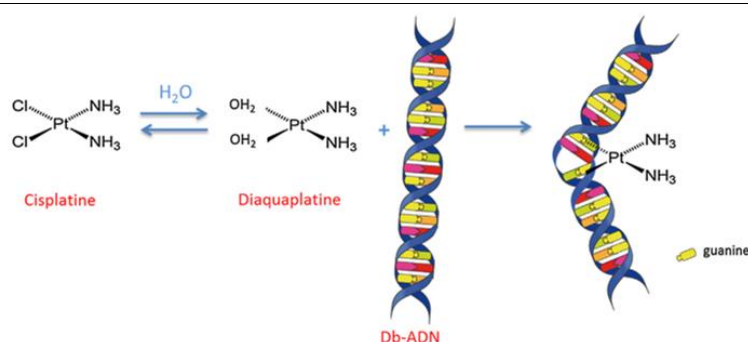
III A - Hémoglobine



Le dioxygène vient se lier au fer. Cette réaction est réversible, donc dans les milieux faibles en O_2 , il sera relâché. On peut donc alimenter les cellules en dioxygène.

Il se trouve que les ligands cyanato et monoxyde de carbone ont une affinité beaucoup plus élevée avec le fer que le dioxygène. Quand ils sont présents, ils empêchent donc le dioxygène d'arriver dans nos cellules. Ce qui explique leur dangerosité.

III B - Cisplatine (36 min)



Le complexe vient brisée l'ADN et empêche le cancer de se reproduire.

Conclusion

Au cours de cette leçon on a vu les synthèses de dichlore et de l'ammoniac ainsi que l'utilité des complexes pour les synthèses industrielles.

Questions posées

1 Vous avez dit que l'on réalisait une électrolyse et que l'oxydation avait lieu à l'anode. Est-ce que c'est toujours le cas ?

Oui, oxydation à l'anode. Borne + des piles et borne - des électrolyses.

2 Quel est l'intérêt de produire du dichlore ?

Permet de produire du PVC.

3 Ça veut dire quoi pvc ? Comment on fait du PVC, quel monomère de départ on utilise pour faire du PVC ?

PVC : Polychlorure de vinyle

PVC : On part d'un alcène H₂C=CHCl. On fait un amorçage radicalaire, pour créer un radical qui sépare la double liaison on fait du A et un point radicalaire ? et ça s'enchaîne....

Le H₂C=CHCl est obtenu après le craquage du pétrole : il reste des petites molécules dont l'éthène. On lui ajoute du dichlore, et on extrait HCl et on obtient le départ pour le PVC

Comment on synthétise le nylon ?

Amidation successive (avec une double fonction chlorure d'acyle), on ajoute un diamine. On fait des estérifications de chaque côté.

Quelle sont les trois grandes familles de synthèse de polymère ?

Anionique, cationique et radicalaire (PVC).

Pourquoi le dichlore se dismute ?

Il forme deux produits : un de degré d'oxydation supérieur et un inférieur.

Vous dites que le dichlore n'existe pas pour certaine zone de pH ? Vous pouvez le montrer ?

Schéma E-pH du dichlore.

Comment est-ce que l'on obtient ces pentes ? Vous pouvez donner un exemple ?

Avec la formule de Nernst.

Qu'est-ce qu'on fait des concentration autre que H_3O^+ ?

Elles sont fixées arbitrairement par la concentration de tracé.

Vous avez fait une expérience qualitative du dichlore, comment on aurait pu la rendre quantitative ?

On l'a fait en préparation. ON met des ions iodure en excès qui donne des ions triiodure que l'on dose avec du thiosulfate.

Quel est le nom de ce type de titrage ?

Titration indirecte

Qu'est-ce que ça permet de quantifier ?

Le rendement de l'électrolyse.

D'où vient le nom de l'eau de javel ?

Parce que ça a été synthétisé à Javel en France.

Pourquoi est-ce que la réaction n'est pas spontanée. Pourquoi à ton besoin de faire une électrolyse ?

Pourquoi est-ce que l'on ne produit pas de sodium ?

Dans le protocole avec le mercure, on produit du sodium. Pourquoi ?

Il y a une des électrodes qui est en mercure.

Qu'est-ce que ça change de changer d'électrode ?

Comment ça s'appelle le procédé de la synthèse de l'ammoniac ?

Le procédé Haber-Bosch

L'un l'a trouvé (1910) l'autre l'a fait de façon industrielle (1930). Ils ont tous les deux eu le Nobel.

A quoi ça sert l'ammoniac ?

Les explosifs. Aménagement du territoire (la conquête de l'ouest)

Ensuite les engrais.

A quoi servait le dichlore avant de servir pour le PVC ?

Blanchiment, ou le gaz de combat.

Quel est le degré d'oxydation du fer dans votre complexe ?

3

Est-ce que vous pouvez représenter ce complexe ? En structure VSEPR ?

Est-ce qu'il y a des stéréoisomères possibles ? Est-ce que le complexe pourrait être chiral ?

Non.

C'est quoi la chiralité pour les carbones ?

Il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Est-ce que vous avez présenté un complexe qui a un aspect chiral ?

Le cisplatine.

Quelle autre méthode de caractérisation aurait pu être utilisée ?

Spectroscopie UV visible

Pouvez-vous écrire les demi-équations redox de votre dosage ?

Oui.

Quel est la grandeur thermo qui permet de voir si on forme des complexes ou pas ?

La constante de formation.

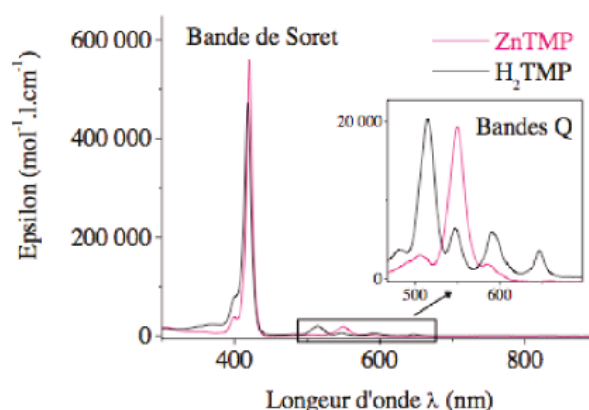
Tu nous a présenté l'hémoglobine. Ça porte un nom ces structures sans le cation ?

La porphyrine.

On peut caractériser ça comment ?

Par spectroscopie, on a un changement de couleur.

En général ce type de structure, ça a quoi comme type de diagramme d'absorption ?



Pour le cisplatine. Comment est-ce que ça marche ?

Le cancer c'est une prolifération. La réplication de l'ADN fait partie du processus de réplication. Le cisplatine déforme l'ADN et empêche la réplication sa réplication.

Contre quel cancer ça marche ?

Principalement pour le cancer des testicules. Avant le taux de mortalité était de 95%. Grâce à cette thérapie on le soigne 90%.

De quoi dépend la constante d'équilibre ?

Que de la température !

Commentaires

T'es extrêmement robuste aux questions. Je suis satisfait de ce que j'ai vu, je n'aurai pas parler de la synthèse de l'ammoniac.

C'est dommage de ne pas rendre quantitative l'expérience de l'eau de javel. Avec le rendement faradique.

Je n'aurai pas fait de petit trois, mais le rendement faradique à la place.

J'aurai changé l'intro aussi. Son intro est trop aride. Faire un power point avec qu'est-ce que le monde inorganique avec une slide avec les complexes, l'ammoniac, le chlore, le cisplatine, la porphyrine...

Le grand 2. La synthèse est bien. Celle-ci elle est cool pour le rendement et la stœchiométrie, donc top.

Le trois est au programme ! Il faut le faire.

Il manquait la caractérisation UV de la porphyrine.

Dans la partie bio, je ne présenterai qu'un des deux, mais j'en parlerai plus. En présentant l'hémoglobine libre (florilège de chimie pratique).

Livre très bien Bottin/Mallet/Fournié pour tous ces trucs.

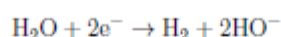
Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse de NaCl

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

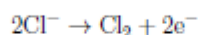
(2011).p.337 ;

Équation chimique et but de la manip :

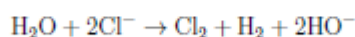
On peut synthétiser le dichlore par électrolyse de la saumure. Sur la cathode on observe la réduction de l'eau :



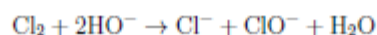
et sur l'anode l'oxydation des ions chlorure :



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 ;



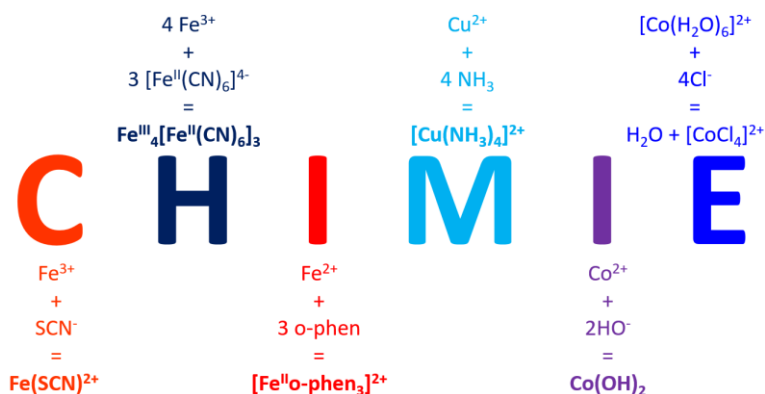
- comparer à un prélèvement avant l'électrolyse et un prélèvement de la préparation.

Durée de la manip : 15 minutes

Expérience 2 - Titre : _ Révélation de quelques cations métalliques de transition

Référence complète : Buchère, P.-D. Epreuve orale de chimie. Dunod edition (2017). p.263

Équation chimique et but de la manip :



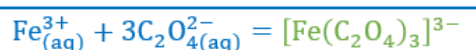
Phase présentée au jury : Révélation des couleurs

Durée de la manip : Immédiat devant le jury. En préparation 1h de préparation pour faire les solutions.

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^-



	$2MnO_4^-$	$+ 5C_2O_4^{2-}$	$+ 16H^+$	$\rightarrow 2Mn^{2+}$	$+ 10CO_2$	$+ 8H_2O$
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 :

Quel est l'intérêt d'une formation expérimentale dans un cours de science ?

Réponse proposée :

C'est grâce aux observations de la nature, que l'on vient comprendre des choses.

On pourrait prendre des vidéos. Pourquoi est-ce que l'on doit faire des tps ?

Il y a l'implication de la part des élèves qui n'est pas la même. Ils ne sont pas spectateurs. Ils sont actifs.

Pour certains élèves, l'expérience permet de les reconcentrer.

Commentaires du correcteur :