**LC 5 : Synthèse inorganique**

**Niveau :** Lycée (Tle STL-SPCL)

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

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

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

**[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

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

**II- Synthèse inorganique en laboratoire : la synthèse des complexes**

**III- Complexe bio-inorganique : l’hémoglobine**

*# Lancer l’expérience 1 : synthèse de l’eau de javel sous hotte (~10 min de réaction, à chronométrer)* **[1]p264, [2]p65**

* *Mettre dans un bécher V0= 100mL de NaCl à [Cl-]= 5mol/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*

**Intro :** Synthèses inorganiques : obtention de composés chimiques qui n'implique pas de modification de chaines carbonées. Nous allons voir dans cette leçon deux types de synthèse inorganique, une qui peut être développée industriellement, une réaction d’oxydoréduction et une qui est développée dans les laboratoires : les complexes.

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

1. **Présentation de l’eau de Javel**

**[3]**

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.

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. Cette solution de « chlorure décolorant », contenant des ions hypochlorites ClO –, reçut le nom d’eau de Javel.**

L’eau de Javel est obtenue par séparation du dichlore en présence d’ions hydroxydes suivant la réaction :

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

La présence des ions hydroxydes rend la solution basique. 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.

Transition : On va s’intéresser maintenant plus spécifiquement à la synthèse industrielle d’eau de javel

1. **Synthèse industrielle [3]**

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

A l’anode, du dichlore est produit selon la demi-réaction d’oxydation suivante :

**2 Cl–(aq)→ Cl2(g)+ 2 e –  (**2)

A la cathode, on assiste à la réduction de l’eau avec production d’ions hydroxydes :

**2 H2O(l)+ 2 e –→2OH –(aq)+ H2 (g)** (3)

L’eau de Javel n’est que rarement produite directement par électrolyse. Industriellement on sépare le dichlore et la soude d’autant que le mélange gazeux dihydrogène/dichlore est explosif.

Il existe plusieurs procédés pour cette synthèse, dont le processus « cellule à membrane » et le processus « cellule à mercure ». [[lien]](https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/)

~Slide: animation

Industriellement, l’eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant, selon la réaction (3), du dichlore gazeux provenant de l’électrolyse précédente, dans une solution aqueuse d’hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse.

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.

Transition : Pendant l’introduction, j’ai lancé une expérience : une synthèse d’eau de Javel en laboratoire, on va maintenant s’y intéresser.

1. **Synthèse au laboratoire**

*# éteindre le courant et noter le temps* *de réaction Δt*

~Slide : Montage de l’électrosynthèse

Ici contrairement à la synthèse industrielle, on ne sépare pas le dichlore et la soude, les deux étant dans le même milieux, le dichlore va se dismuter selon la réaction :

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

Pour rendre cette expérience quantitative, on va effectuer un dosage indirect de l’eau de Javel par du thiosulfate.

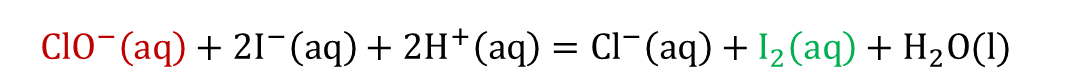
~Slide : dosage de l’eau de javel

* On prélève un volume V1=5mL de l’eau de javel synthétisé, on lui ajout 10mL de KI à 15% (ou 5%) et en dernier 5mL d’acide éthanoïque à 3mol/L
* On titre ensuite cette solution *avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L*

~Slide : dosage de l’eau de javel

*#Expérience 2 : dosage de l’eau de javel [1]p292*

* *Mettre V1 = 5 mL de la javel synthétisée, 10 mL de KI à 15% (ou 5%) et en dernier 5mL d’acide éthanoïque à 3mol/L*

**

n(I2) = n(ClO-)

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

**Donc [ClO-] = = et** au finale la quantité de matière de Javel formée est :

**nexp(ClO-) = [ClO-]\* V1=**

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

**Où et**

Donc

Transition : Via cette synthèse, on a vu un exemple de chimie inorganique, l’électrochimie. Cependant on a vu que beaucoup d’énergie électrique étaient perdue (rendement faradique faible). 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- Synthèse inorganique en laboratoire : Les complexes**

1. **Définitions [4] [5]**

**Un complexe est un édiﬁce polyatomique formé d’un centre métallique souvent cationique autour duquel sont liés (coordonnés ou coordinés) des anions ou molécules appelés ligands.**

**Les liaisons métal-ligands sont des liaisons de coordination, les deux électrons de la liaison viennent du ligand.**

**Les ligands possèdent au moins un doublet non-liant avec lequel il se lie au métal. So un seul atome du ligand ne se lie au métal, le ligand est dit monodente et si plusieurs de ses atomes peuvent se lier, il est alors polydente.**

~Slide ex : [Cu(H2O)6]2+ monodente (Ne pas parler de géométrie)

~Slide ex : [Fe(acac)3] didente (Ne pas parler de géométrie)

Transition : On va s’intéresser à leurs synthèses à travers la synthèse de [Fe(acac)3]

1. **Synthèse d’un complexe**

#Expérience 3 : Synthèse du fer acac ([6] p 211))

~Slide : Présentation des manips de la synthèse

-Synthèse en préparation (dans ballon avec ampoule de coulée)

-Essorer le brut réactionnel obtenu devant le jury

~Slide : Réaction globale de formation **: [6]p211**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Fe(Cl)3(s) ) + 3C5H8O2(l) = Fe(C5H7O2)3(s) + 3 Cl- (aq) + 3H+(aq) | | | | |
| t=0 | n0 | n1 | 0 | 0 | 0 |
| t=teq | n0-ξ | 3 ξ | n3=ξ | 3ξ | 3ξ |

-Caractérisation par Tfus (Tfustab= 180 à 181 °C pour savoir si le solide formé est bien pur et celui que l’on attendais)

**-Calcule du rendement :**

**n0=1,85 mmol et n1= 9,79 mmol donc le réactif limitant est Fe(Cl)3(s) et on s’attend à avoir n3=1,85 mmol.**

**La quantité de matière de Fe(C5H7O2)3 obtenue = = nexp(Fe(C5H7O2)3)**

**Calcule du rendement : ρ= = ?**

Slide : spectre UV-visible (dans cuve en quartz) 🡪 rouge

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 [7]** **[8][9]**

~Slide : Hémoglobine 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 Fe2+ lié à une protéine.

~Slide : fixation du dioxygène sur l’hémoglobine

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

* Réaction de Heck (prix Nobel 2010) : synthèse d’n alcène substitué grâce à un catalyseur complexe Pd(PPh3)2
* **Bien connaitre son cours sur les complexes**