# Leçons de chimie Agrégation 2019-2020

## Table des matières

1	LP0	04 Synthèse inorganique	4
	1.1	Introduction	4
	1.2	Synthèse de composés simples	4
		1.2.1 Synthèse de l'eau de Javel en laboratoire	4
		1.2.2 Synthèse industrielle	•
		1.2.3 Vers des synthèses plus vertes	٠
	1.3	Complexes	4
		1.3.1 Définitions	2
		1.3.2 Synthèse d'un complexe	2
	1.4	Complexes bioinorganiques	į
		1.4.1 Transport de l'oxygène	į
		1.4.2 Un complexe en chimiothérapie	ļ
	1.5	Conclusion	

## 1 LP04 Synthèse inorganique

#### Bibliographie:

```
Site web: Bulletin officiel;
Site web: Livre numérique de Terminal STL;
Site web: Production industrielle de l'eau de Javel;
Site web: How are chlorine and caustic soda made?;
[Buc17];
[CH11];
[FBL16];
[FBL14];
```

Niveau: Lycée (STL - SPCL)

#### Pré-requis :

- Dosages par titrage, étalonnage;
- Structure de Lewis;
- Constante d'équilibre;
- Électrolyse

#### Objectifs de la leçon :

- Synthèses inorganiques industrielles : aspects cinétiques, thermodynamiques, environnementaux ;
- Réaction de formation d'un complexe, constante de formation globale d'un complexe, synthèse et analyse d'un complexe;
- Complexes inorganiques, bio-inorganiques.

#### Expériences:

- Synthèse de l'eau de Javel par électrolyse de NaCl [CH11] p.337;
- Révélation de quelques cations métalliques de transition [Buc17] p.263;
- Synthèse du complexe  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ,  $3H_2O$  [Buc17] p.291.

#### 1.1 Introduction

Par synthèse, on sous-entend la création d'une nouvelle espèce chimique par transformation d'un ou plusieurs réactifs. Dans cette leçon on s'intéresse à la synthèse de composés inorganiques, i.e. pas centrés autour d'un squelette carboné (qui relève du domaine de la chimie organique). Historiquement, c'est ce qu'on appelle la chimie minérale, même si ses frontières sont parfois ténues, notamment comme on le verra quand on s'intéresse à des complexes faisant intervenir des ligands organiques.

On s'intéressera tout d'abord à la synthèse de composés simples à travers l'exemple de la synthèse de l'ion hypochlorite de l'eau de Javel, puis on introduira de nouveau assemblages atomiques avec les complexes dont on verra un exemple de synthèse.

## 1.2 Synthèse de composés simples

#### 1.2.1 Synthèse de l'eau de Javel en laboratoire

Un peu d'histoire:

—  $\sim 1785$ : blanchiment au dichlore;

— Cl<sub>2</sub> obtenu par oxydation de l'acide chlorhydrique le dioxyde de manganèse

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

.

- blanchiment de toiles;
- blanchiment de papier;
- production actuelle: 1,6 millions de tonnes en 2017.

Diapo : Schéma de la manip.

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

$${\rm H_2O} + 2{\rm e}^- \rightarrow {\rm H_2} + 2{\rm HO}^-$$

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

$$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$$

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

$$\text{Cl}_2 + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

#### Expérience:

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

$$ClO^{-} + H_2O + 2I^{-} \rightarrow I_2 + Cl^{-} + 2HO^{-}$$

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

**Transition :** Ce processus ne permet pas la production d'eau de Javel à grande échelle. Qu'en est-il des méthodes de production industrielles?

#### 1.2.2 Synthèse industrielle

**Diapo :** Synthèse industrielle de l'eau de Javel. Comparaison des différentes méthodes et un mot sur le réacteur ouvert.

**Transition :** On a vu que les méthodes de production s'efforcent d'être plus en accord avec les enjeux environnementaux de notre époque. Un autre exemple qui illustre cette préoccupation envers les problématiques environnementales est celui de la synthèse de l'ammoniac.

#### 1.2.3 Vers des synthèses plus vertes

Production actuelle : plus de 100 millions de tonnes par an, utilisé dans les engrais, les explosifs, les carburants, polymères, etc. Sa synthèse repose sur le procédé Haber-Bosch développé au début du XX<sup>e</sup> siècle, par réaction directe de diazote et dihydrogène en présence d'un catalyseur (Fer  $\alpha$ ), à haute température (450 °C) et haute pression (250 bar) :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

L'idéal serait de parvenir à s'inspirer de la nature où l'on trouve de nombreuses plantes capables de réaliser cette transformation sans avoir besoin d'une telle énergie, par catalyse enzymatique.

La difficulté est de rompre la triple liaison du diazote. Pour cela, certains progrès récents proposent l'utilisation de complexes organométalliques.

Transition: Que sont les complexes et comment les synthétiser.

## 1.3 Complexes

#### 1.3.1 Définitions

Complexe: édifice polyatomique formé d'un centre métallique (souvent un cation d'un métal de transition) autour duquel sont liés (coordonnées ou coordinés) des molécules ou anions appelés ligands.

**Diapo:** Exemple de complexe.

L'ion central est un accepteur d'électrons :

- fer(II), fer(III);
- cuivre(I), cuivre(II);
- cobalt(II)...

alors que les ligands sont donneurs d'électrons, ce qui permet de former une ou plusieurs liaison(s) par partage de doublets non liants :

- eau H<sub>2</sub>O
- ion cyanure CN<sup>-</sup>;
- ion oxalate  $C_2O_4^{2-}$ ;
- ion thiocyanate SCN<sup>-</sup>...

Les complexes sont très souvent colorés.

**Expérience**: Révélations de quelques cations métalliques de transition ([Buc17] p.263).

Diapo: Révélations de quelques cations métalliques de transition

Indice de coordination : Nombre de liaison(s) entre l'atome central et les ligands.

**Diapo:** Exemple de ligands.

Monodentate: Un ligand est est monodentate s'il ne se lie au centre métallique que par un seul de ses atomes.

**Polydentate**: Au contraire s'il se lie par plusieurs sites de fixation, on dit que le ligand est polydentate.

#### 1.3.2 Synthèse d'un complexe

On s'intéresse ici à la synthèse du complexe oxalatofer (III) :

$$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante de formation globale du complexe  $\beta$  telle que

$$\beta = \frac{[[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}](c^0)^3}{[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{\ 2}-]^3},$$

où  $c^0 = 1 \, \text{mol/L}$ 

**Expérience :** Synthèse du complexe  $K_3[Fe(C_2O_4)_3], 3H_2O$ 

- 1.4 Complexes bioinorganiques
- 1.4.1 Transport de l'oxygène

Diapo:

- 1.4.2 Un complexe en chimiothérapie
- 1.5 Conclusion

### Références

- [BFR79] Bertin, M., Faroux, J.-P., and Renault, J. *Electromagnétisme 2*. Dunod edition (1979).
- [BFR84a] Bertin, M., Faroux, J.-P., and Renault, J. *Electromagnétisme 1*. Dunod edition (1984).
- [BFR84b] Bertin, M., Faroux, J.-P., and Renault, J. *Thermodynamique*. Dunod univ edition (1984).
- [BFR86a] Bertin, M., Faroux, J.-P., and Renault, J. *Electromagnétisme 3*. Dunod edition (1986).
- [BFR86b] Bertin, M., Faroux, J.-P., and Renault, J. Optique et physique ondulatoire. Dunod edition (1986).
- [Buc17] Buchère, P.-D. Epreuve orale de chimie. Dunod edition (2017).
- [CDDHSF96] Crouzet-Deprost, D., et al. Chimie dans la maison. Formation, edition (1996).
- [CH11] Cachau-Hereillat, D. Des expériences de la famille Réd-Ox. De boeck edition (2011).
- [Che99] Chenevez, O. Electromagnétisme, Physique des ondes. Prepamath edition (1999).
- [DL19] Dunac, F. and Le Maréchal, J.-F. Expériences de chimie, Aspects pédagogiques et séquences d'enseignement. Dunod edition (2019).
- [FAT15] Fabre, C., Antoine, C., and Treps, N. Introduction à la physique moderne : relativité et physique quantique. Dunod edition (2015).
- [FBL14] Fosset, B., Baudin, J.-B., and Lahitète, F. Tout en Un Chimie PC-PC\*. Dunod edition (2014).
- [FBL16] Fosset, B., Baudin, J.-B., and Lahitète, F. Tout en Un Chimie PCSI. Dunod edition (2016).
- [FLT+16] Fruchart, M., et al. Physique expérimentale. Deboeck edition (2016).
- [FR96a] Faroux, J.-P. and Renault, J. Electromagnétisme 1. Dunod edition (1996).
- [FR96b] Faroux, J.-P. and Renault, J. Mécanique 1. Dunod edition (1996).
- [FR97] Faroux, J.-P. and Renault, J. Mécanique 2. Dunod edition (1997).
- [FR98] Faroux, J.-P. and Renault, J. Electromagnétisme 2. Dunod edition (1998).
- [FR99] Faroux, J.-P. and Renault, J. Optique et physique ondulatoire. Dunod edition (1999).
- [GG15] Girard, F. and Girard, J. Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre. De boeck edition (2015).
- [Lum96] Lumbroso, H. Optique géométrique et ondulatoire. Dunod edition (1996).
- [PCF09] Pérez, J.-P., Carles, R., and Fleckinger, R. Electromagnétisme, Fondements et applications. Dunod edition (2009).
- [Pér17] Pérez, J.-P. Optique, Fondements et applications. Dunod edition (2017).
- [SCJS16] Salamito, B., et al. Tout en Un Physique PCSI. Dunod edition (2016).
- [SVSC16] Sanz, M.-N., et al. Tout en Un Physique PC-PC\*. Dunod edition (2016).