

Leçons de chimie

Agrégation 2019-2020

Table des matières

1	Lc04 Synthèse inorganique	2
1.1	Introduction	2
1.2	Synthèse du dichlore	2
1.2.1	Synthèse de l'eau de Javel en laboratoire	2
1.2.2	Synthèse industrielle	3
1.2.3	Vers des synthèses plus vertes	4
1.3	Les complexes	4
1.3.1	Mise en évidence	4
1.3.2	Synthèse d'un complexe	5
1.4	Complexes bioinorganiques	5
1.4.1	Transport de l'oxygène	5
1.4.2	Un complexe en chimiothérapie	5
1.5	Conclusion	5

1 Lc04 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Buc17] p.291.

1.1 Introduction

Par synthèse, on sous-entend le procédé permettant d'obtenir une nouvelle espèce chimique par transformation d'un ou plusieurs réactifs. Dans cette leçon on s'intéresse aux synthèses inorganiques, i.e. qui n'impliquent pas de modification 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 du dichlore, puis on introduira de nouveaux assemblages atomiques avec les complexes dont on verra un exemple de synthèse.

1.2 Synthèse du dichlore

1.2.1 Synthèse de l'eau de Javel en laboratoire

- Un peu d'histoire :
- ~ 1785 : blanchiment au dichlore ;

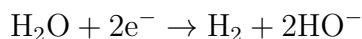
- Cl_2 obtenu par oxydation de l'acide chlorhydrique le dioxyde de manganèse



;

Diapo : Schéma 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 :

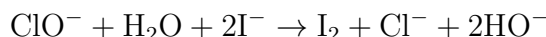


Sous agitation, on peut ainsi dissoudre le dichlore dans une solution basique qui conduit par dismutation à :



Expérience :

- 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.

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

1.2.2 Synthèse industrielle

Le dichlore est un composé essentiel dans notre monde actuel.

- actuellement utilisé pour la synthèse de l'acide chlorydrique, du PVC, de fluides frigorigènes, pour le blanchiment de toiles, de papier, comme désinfectant, etc. ;
- production actuelle : 70 million de tonnes en 2017.

Diapo : Synthèse industrielle de l'eau de Javel. La synthèse se fait en séparant les deux cellules : il faut assurer le transport des ions sodium pour la neutralité. Comparaison des différentes méthodes et un mot sur le réacteur ouvert.

Insister sur :

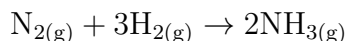
- matières premières ;
- sous produits ;
- énergie ;
- catalyseur ;
- sécurité.

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. consomme entre 1 et 2 % de la consommation énergétique mondiale.

Sa synthèse repose sur le procédé Haber-Bosch développé au début du XX^e siècle, par réaction directe de diazote et dihydrogène en présence d'un catalyseur (Fer α), à haute température (450 °C) et haute pression (250 bar) :



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 Les complexes

1.3.1 Mise en évidence

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_2O
- ion cyanure CN^- ;
- ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;
- ion thiocyanate SCN^- ...

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.

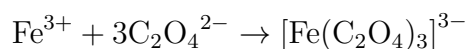
Diapo : Exemple de ligands. Pour quantifier le nombre de liaison que peut former un ligand avec le centre métallique, on parle de denticité du ligand :

- un ligand est monodentate s'il ne se lie au centre métallique que par un seul de ses atomes ;
- au contraire s'il se lie par plusieurs sites de fixation, on dit que le ligand est polydentate.

Transition : Comment peut-on synthétiser les complexes ?

1.3.2 Synthèse d'un complexe

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



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée constante de formation globale du complexe β 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Transition : On a évoqué le rôle des complexes comme catalyseur, mais ils sont très souvent rencontrés en biochimie.

1.4 Complexes bioinorganiques

1.4.1 Transport de l'oxygène

Diapo : Transport du dioxygène

— Comment s'effectue le transport du dioxygène dans les hématies ?

1.4.2 Un complexe en chimiothérapie

Diapo : Le cisplatine en chimiothérapie

— Chapitre 1, l'activité anticancéreuse du cisplatine (extrait de thèse)

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).