

Objectifs :

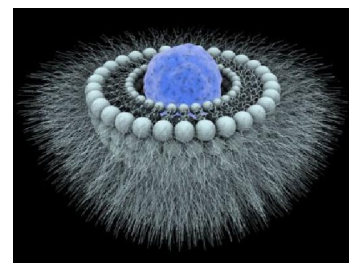
- Colorants et pigments
- *Pratiquer une démarche expérimentale mettant en œuvre une synthèse*
- Identifier le réactif limitant, décrire quantitativement l'état final d'un système chimique.
- Interpréter en fonction des conditions initiales la couleur à l'état final d'une solution siège d'une réaction chimique mettant en jeu un réactif ou un produit coloré.

Problématique

L'oxyde ferrique est un des premiers pigments que l'homme ait utilisé, comme par exemple pour représenter le cheval dans la grotte de Lascaux. Il est toujours utilisé dans la fabrication de peinture de couleur rouge ou ocre, soit à partir d'ocres naturels, soit à partir d'ocres de synthèse.



Au-delà de sa couleur, la synthèse d'oxyde de fer à des tailles nanométriques donne des perspectives dans les biotechnologies pour la fabrication de nanovecteurs permettant de transporter le principe actif au plus près ou pour traiter des cellules par thérapie, profitant du magnétisme du fer.

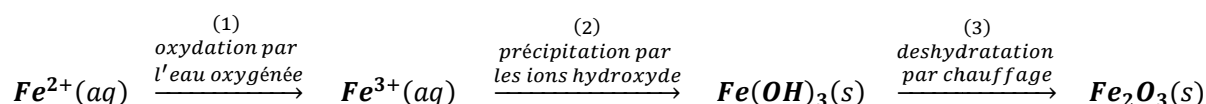


- <https://www.youtube.com/watch?v=M1bTvHjxybE>
- https://www.youtube.com/watch?v=GV_LAV-LaCs
- https://www.youtube.com/watch?v=ddwh6Sinu_0

Nous allons dans cette activité expérimentale synthétiser de l'oxyde ferrique dans des quantités maîtrisées.

Principe général

La synthèse va se dérouler en 3 étapes essentielles, pour lesquelles nous calculerons les quantités de matière de chaque réactif et de chaque produit, en respectant le principe de conservation de l'élément chimique au cours d'une transformation chimique.



Rappels pour calculer une quantité de matière :

- En chimie, la **quantité de matière** (en mol) correspond au nombre de paquets contenant $6,02 \cdot 10^{23}$ entités identiques (molécules, ions, atomes) ;
- Pour un **solide** : $n = m / M$ où m est la masse (en g) de l'échantillon et M la masse molaire (en g/mol) de l'entité ;
- Pour un **liquide** : $n = \rho \times V / M$ où ρ est la masse volumique (en g/mL) et V est le volume (en mL) du liquide et M la masse molaire (en g/mol) de l'entité ;
- Pour une **espèce dissoute en solution** : $n = C \times V$ où C est la concentration molaire (en mol/L) de l'espèce dissoute et le volume V de la solution (en L).
- Pour un **gaz** : $n = V / V_m$ où V est le volume (en L) occupé par le gaz et V_m le volume molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) gazeux.

Etape (1) : Oxydation du sulfate de fer par l'eau oxygénée

La matière première de fer est souvent sous forme de minerai. C'est en l'attaquant avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 que les chimistes obtiennent une solution de sulfate de fer, de formule $(Fe^{2+} + SO_4^{2-})$. Pour notre part, nous ferons ainsi :

- *Prélever avec précision 2,8 g de sulfate de fer(II) heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), placer ce prélèvement dans un erlenmeyer et dissoudre totalement avec de l'eau (environ 70 mL est nécessaire pour de l'eau à 20°C).*
- *Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré*

Question 1. Calculer la masse molaire du sulfate de fer(II) heptahydraté

Question 2. Montrer que le prélèvement de 2,8 g contient une quantité de matière $n(Fe^{2+}) = 10$ mmol.

Vous allez ensuite ajouter 11 mL d'eau oxygénée à la solution, en 5 fois successives. Le résultat de chaque étape sera observée (la couleur pourra être photographiée si vous avez un smartphone) et décrite ci-après.

- *Prélever 2,2 mL d'eau oxygénée à 10 vol à l'aide d'une pipette graduée et verser dans l'erlenmeyer. Agiter et observer la couleur.*
- *Recommencer jusqu'à ce que le volume versé total soit de 11 mL*

Question 3. Comment évolue la couleur du mélange réactionnel à chaque étape ?

+0 mL	+2,2 mL	+4,4 mL	+ 6,6 mL	+ 8,8 mL	+ 11 mL

Question 4. L'eau oxygénée utilisée est une solution aqueuse contenant des molécules H_2O_2 à la concentration $[H_2O_2] = 0,89$ mol.L⁻¹. Calculer la quantité de matière d'eau oxygénée $n(H_2O_2)$ dans un échantillon de 2,2 mL de cette solution.

Question 5. Au cours de cette expérience, l'ion fer(II) a été transformé en ion fer(III). Quelle couleur pouvez-vous attribuer à chaque ion :

- Couleur verte pour l'ion
- Couleur rouge pour l'ion

Gardons bien ces résultats en tête pour la deuxième partie, qui aura pour but d'interpréter quantitativement l'évolution de la couleur au cours de chaque étape.

Etape (2) : Précipitation des ions fer(III) par les ions hydroxyde

- Verser dans l'erenmeyer 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L^{-1} . Observer le précipité d'hydroxyde de fer(III) se former. Bien mélanger jusqu'à ce qu'il ne s'en forme plus.

Le précipité obtenu est formé d'hydroxyde de fer(III) : c'est ce solide en suspension dans la solution que l'on souhaite récupérer sans impuretés.

- Filtrer le précipité sous pression réduite en vous aidant du schéma ci-contre.
- Laver le avec quelques millilitres d'eau tout en continuant de filtrer.

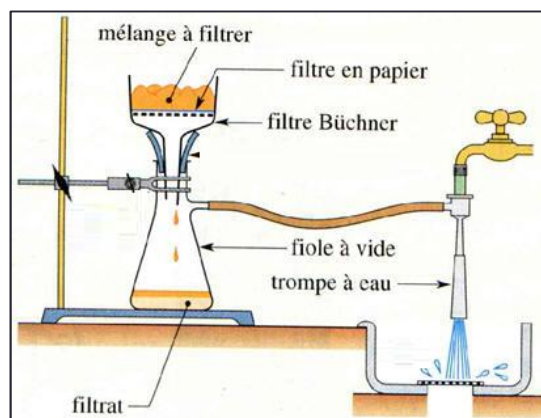


Schéma d'une filtration sous pression réduite

Question 6. On a souhaité verser l'équivalent de $n(\text{HO}^-) = 30 \text{ mmol}$ d'ions hydroxyde dans l'erenmeyer. Montrer par un calcul que cette quantité de matière est contenue dans 15 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration en ions hydroxyde est $[\text{HO}^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Etape (3) : Deshydratation de l'hydroxyde de fer(III)

- Récupérer le solide brun sur une brique réfractaire et le deshydrater en suivant les consignes du professeur. Il s'agit de le chauffer, soit lentement grâce à l'étuve ($\Theta > 100^\circ\text{C}$), soit rapidement à l'aide d'un chalumeau.
- Ce solide sec obtenu d'un rouge profond est l'oxyde ferrique, de formule Fe_2O_3 . Peser la poudre obtenue en prenant soin de ne pas en perdre.

Calcul du rendement de la synthèse

La masse théorique maximale que l'on s'attend à obtenir est de 0,80 g.

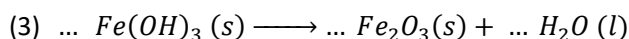
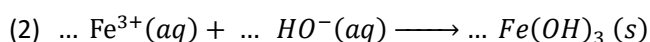
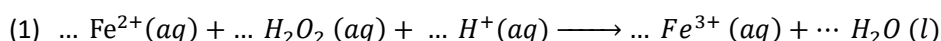
Question 7. Calculer le rendement de votre synthèse en faisant le rapport entre la masse obtenue au cours de votre expérience et la masse théorique attendue : $\text{Rendement (en \%)} = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse attendue}} \times 100$

Question 8. Pour commenter ce résultat, on peut proposer des interprétations qui nous paraissent plausibles. Lesquelles sont adaptées à votre cas ?

- J'ai perdu de la matière (.....) lors de l'étape (...) de la synthèse
- Le produit final obtenu n'était pas sec et donc
- Je n'ai pas lavé suffisamment le produit final avec de l'eau
- La filtration a duré longtemps et donc
- J'ai trop lavé le produit final avec de l'eau et donc
- J'ai prélevé trop de car je devais verser alors que j'ai versé
- Je n'ai pas prélevé assez de car je devais verser alors que j'ai versé

Stoechiométrie des réactions chimiques

Question 9. Compléter les équations chimiques de façon à respecter la conservation de l'élément chimique et la conservation de la charge électrique. Aidez-vous de l'animation proposée.



Interprétation de la première étape : tableau d'avancement de la réaction (1)

Pour décrire l'évolution de la transformation chimique (1), nous avons utilisé la couleur du milieu réactionnel. Cette couleur dépend des pigments et colorants qui disparaissent et qui apparaissent dans le milieu : les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

La description de l'évolution de la transformation peut se comprendre en établissant un tableau où l'on montre comment la réaction avance, c'est-à-dire quelle quantité de matière de réactif disparaît et quelle quantité de matière de produit apparaît. La quantité de matière de réactif (de coefficient stoechiométrique = 1) qui représente l'avancement de la réaction. Pour cela, on décrit les quantités de matière existant dans le milieu à différentes étapes de la réaction :

- **l'état initial**, c'est le début juste avant que la transformation ne commence : c'est un état où le milieu réactionnel contient les espèces chimiques mais on dira qu'elles n'ont pas encore commencé à réagir !
- **l'état intermédiaire**, c'est lorsque la transformation est en cours
- **l'état final**, c'est lorsque la transformation s'est arrêté. La cause que nous lui attribuerons, c'est la disparition totale d'au moins un réactif, empêchant ainsi les autres réactifs de se transformer.

Tout ceci va se résumer dans un tableau d'avancement que vous allez remplir, l'objectif étant de pouvoir décrire l'état final du milieu réactionnel : quel est le réactif limitant, c'est-à-dire celui qui limite la réaction. La méthode consiste à décrire chaque état patiemment en raisonnant d'après les coefficients stœchiométriques de la réaction.

Toutes les quantités de matière sont exprimées en		$\dots \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \dots \text{H}^+ \longrightarrow \dots \text{Fe}^{3+} + \dots \text{H}_2\text{O}$				
	Avancement	$n(\text{Fe}^{2+})$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{Fe}^{3+})$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Etat initial	0	10	10			
En cours de transformation	1mmol					
En cours de transformation	2 mmol					
	3					

A la recherche du réactif limitant : calcul de l'avancement maximal

Finalement, avec un peu de mathématiques, on pourrait résumer la situation dans un tableau d'avancement plus court :

Question 10. Résumer le raisonnement précédent en remplissant le tableau d'avancement. Une seule ligne est prévue pour l'état intermédiaire (en cours de transformation), il faudra donc trouver pour chaque espèce chimique une relation mathématique montrant qu'elle disparaît (réactif) ou qu'elle apparaît (produit) en suivant la stœchiométrie de la réaction (les coefficients stœchiométriques).

En mmol		$\dots \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \dots \text{H}^+ \longrightarrow \dots \text{Fe}^{3+} + \dots \text{H}_2\text{O}$				
	Avancement	$n(\text{Fe}^{2+})$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{Fe}^{3+})$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Etat initial	0					
En cours de transformation	x mmol					
Etat final	$x_{\max} = \dots$ mmol					

L'état final d'un système chimique en évolution est atteint lorsque les quantités de matières des réactifs n'évoluent plus. L'avancement vaut alors x_{\max} .

L'avancement maximal x_{\max} est la plus petite valeur de l'avancement pour laquelle la quantité de matière d'un des réactifs est nulle. Ce réactif qui a été entièrement consommé lors de la transformation chimique est appelé **réactif limitant**.

Pour déterminer l'avancement maximal, nous aurions gagné du temps en faisant les deux hypothèses suivantes.

Question 11. Compléter le texte à trous :

- Soit Fe^{2+} est réactif limitant. Dans ce cas, à l'état final, nous avons : $10 - 2 \cdot x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = \dots$ mmol
- Soit H_2O_2 est réactif limitant. Dans ce cas, nous avons : $10 - x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = \dots$ mmol

On choisit la plus petite valeur de l'avancement maximal $x_{\max} = \dots$ mmol et le réactif limitant est donc ...

Question 12. Pour résumer, répondre aux questions suivantes :

Quel est le réactif limitant de la réaction (1) ?

Que contient le milieu réactionnel à la fin de la réaction (1)

Interpréter l'évolution des couleurs observée au cours de cette expérience :

Interprétation de la deuxième étape : les proportions stoechiométriques

Question 13. Remplir le tableau d'avancement pour la deuxième étape, en suivant les mêmes conseils que précédemment. Pensez bien à justifier en dessous du tableau comment vous avez fait pour trouver la valeur de l'avancement x_{\max} .

	Avancement			
Etat initial	0			
En cours de transformation	x mmol			
Etat final	$x_{\max} = \dots$ mmol			

Question 14. Dans cette deuxième étape, on dit que les réactifs ont été apportés dans des proportions stoechiométriques. Qu'est-ce que cela signifie ? Qu'est-ce que cela entraîne ?

Interprétation de la troisième étape : calcul de la masse attendue d'oxyde ferrique

Question 15. Réaliser le tableau d'avancement pour la troisième étape et le compléter afin de décrire l'état final du milieu réactionnel.

Question 16. Déduire de cet état final la masse d'oxyde ferrique que l'on s'attend à produire.

Des questions supplémentaires

Question 17. Calculer le nombre de molécules de Fe_2O_3 que vous avez fabriquées

Question 18. Les quantités proposées dans le protocole permettent d'assurer que le réactif limitant correspond pour les trois étapes à l'élément fer. Justifier pourquoi.

Question 19. Justifier à l'aide des informations ci-dessous pourquoi l'oxyde ferrique est qualifié de pigment .

Propriétés chimiques	
Formule brute	Fe_2O_3
Masse molaire	$159,688 \pm 0,005 \text{ g/mol}$
Propriétés physiques	
T° fusion	$1\,565 \text{ °C}$ (décomposition) ⁴
Solubilité	<ul style="list-style-type: none">• Non soluble dans l'eau et dans les solvants organiques• soluble dans les acides minéraux concentrés
Masse volumique	$5\,240 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$