

**UNE EXPERIENCE DE CHIMIE ORGANIQUE ANALYTIQUE
ADAPTEE AUX CLASSES DE PC ET PC* (2)**

**Analyse et préparation de l'oxalate de fer (II)
Préparation du trioxalatoferrate (III) de potassium**

Richard-Emmanuel Eastes

Ecole Normale Supérieure
75005 PARIS

L'expérience de chimie qui suit est plus qu'éprouvée, puisqu'elle a fait l'objet de l'épreuve de travaux pratiques du concours d'entrée de l'Ecole normale supérieure (groupe PC*) en juillet dernier.

Son sujet s'inspire d'une épreuve pratique proposée aux Olympiades internationales de chimie en 1997, et à cet égard, présente une certaine originalité. En effet, la manipulation consiste à déterminer précisément la composition d'un complexe organométallique donné, afin de pouvoir ensuite le synthétiser en utilisant des quantités stoechiométriques des réactifs. Le composé préparé est transformé au cours d'une seconde synthèse, par oxydation et adjonction de nouveaux ligands.

L'ignorance de la structure du complexe permet donc de justifier l'utilité des dosages préliminaires, ce qui leur procure un intérêt supplémentaire. Enfin, les réactifs employés sont bon marché et peu dangereux ; de ce fait, la multiplication des postes de travail et l'utilisation du sujet en séance de travaux pratiques s'en trouvent facilitées.

I. INTRODUCTION

L'objectif de ce sujet est de déterminer la formule brute de l'oxalate de fer (II) - en fer, en ions oxalates et en eau de cristallisation - par titrage à l'aide d'une solution de permanganate de potassium préalablement étalonnée, puis de synthétiser ce complexe, avant de le transformer en trioxalatoferrate (III) de potassium par réaction avec l'eau oxygénée et l'acide oxalique.

D'un point de vue expérimental, ce sujet permet d'aborder dans la même manipulation, à la fois les techniques de dosage simple et en retour, et les techniques de synthèse et de purification en chimie organométallique. Par l'intermédiaire des questions qui y sont posées, il conduit en outre à réfléchir à diverses notions théoriques comme l'autocatalyse, les déplacements d'équilibres, les réactions compétitives, la métastabilité de certains

complexes organométalliques, et il est agrémenté par l'implication de nombreux composés colorés du fer dans ses divers degrés d'oxydation.

Dans la suite figurent :

- la liste du matériel et des réactifs nécessaires ;
- le texte de l'épreuve telle qu'elle fut donnée au concours de l'E.N.S ;
- deux feuilles sur lesquelles les élèves peuvent consigner leurs résultats ;
- quelques remarques à propos de l'expérience et des problèmes fréquemment rencontrés par les élèves.

Par conséquent, le sujet est utilisable tel quel (« photocopiable »), pour une durée de travail de 4 heures. Il est cependant conseillé d'étalonner la solution de permanganate de potassium avant la séance, afin de permettre aux élèves de terminer tranquillement la seconde synthèse.

II. MATERIEL

Les listes qui suivent décrivent de façon exhaustive les instruments et réactifs utilisables pour les expériences. Elles peuvent cependant être allégées.

1. Dosages

1 Erlenmeyer de 150 mL	1 petite spatule
1 Erlenmeyer de 250 mL	1 coupelle de pesée
1 éprouvette graduée de 50 mL	1 feuille de papier blanc
1 burette de 30 à 50 mL	1 thermomètre gradué de 0 à 100°C
1 pipette jaugée de 20 mL	1 barreau aimanté plat
1 pipette jaugée de 10 mL	1 agitateur magnétique chauffant
1 fiole à vide de 150 mL + joint	1 support Boy
1 fritté de taille moyenne et de faible porosité	1 support + 1 pince + 1 noix de serrage
1 grande spatule	
<i>Solution titrée de permanganate de potassium de concentration proche de 0,02 mol.L⁻¹</i>	
<i>Acide oxalique dihydraté</i>	<i>Poudre de zinc</i>
<i>Oxalate de fer dihydraté commercial</i>	<i>Acide sulfurique concentré dilué au 1/5°</i>
<i>Acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹</i>	<i>Eau distillée</i>

2. Synthèses

- | | |
|--|---|
| * 1 Becher de 250 mL | * <i>Sel de Mohr</i> |
| * 2 Becher de 50 mL | * <i>Acide sulfurique à 2 mol.L⁻¹</i> |
| * 1 ballon bicol de 250 mL | * <i>Solution d'acide oxalique à 1 mol.L⁻¹</i> |
| * 1 pipette jaugée de 10 mL | * <i>Solution d'eau oxygénée à 6 %</i> |
| * 1 réfrigérant à air adapté au bicol | * <i>Acide oxalique dihydraté</i> |
| * 1 bouchon rodé adapté au bicol | * <i>Oxalate de potassium monohydraté</i> |
| * 1 barreau aimanté plat | * <i>Carbonate de sodium</i> |
| * 1 barreau aimanté en olive | * <i>Ethanol</i> |
| * 1 spatule moyenne | * <i>Acétone non technique</i> |
| * 1 spatule plate | * <i>Glace</i> |
| * 1 rouleau de papier indicateur de pH | |
| * 1 éprouvette graduée de 50 mL | |
| * 1 ampoule de coulée de 20 mL adaptée au bicol + bouchon rodé | |
| * 2 Büchner + papiers filtres + fioles de 150 mL + joints | |
| * 3 verres de montre | |
| * 1 cristalliseur | |

III. TEXTE DE L'ÉPREUVE

ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE, CONCOURS D/S 1997.

Analyse et préparation de l'oxalate de fer (II).

Préparation du trioxalatoferrate (III) de potassium.

L'objectif de ce sujet est de déterminer la formule brute de l'oxalate de fer (II), puis de synthétiser ce complexe, avant de le transformer en trioxalatoferrate (III) de potassium.

Le texte du sujet suit une progression logique, dans laquelle expériences et questions théoriques sont abordées conjointement. Cependant, il est conseillé de lire le sujet en entier avant de commencer les manipulations.

Il est rappelé que l'épreuve de travaux pratiques est une épreuve orale, et qu'en conséquence **aucune réponse ne devra être rédigée**. Raisonnements, réflexions et observations seront notés au brouillon uniquement.

Une attention particulière sera portée à l'**utilisation de la verrerie appropriée**, à la **propreté de la paillasse**, ainsi qu'au **respect des règles de sécurité**.

A. Principe.

1. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

La composition de l'oxalate de fer (II) en fer, en ions oxalates et en eau de cristallisation est déterminée par titrage à l'aide d'une solution de permanganate de potassium préalablement étalonnée.

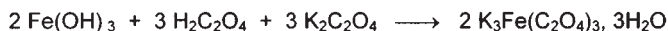
2. Préparation de l'oxalate de fer (II).

L'ion fer (II) réagit sur l'acide oxalique en milieu aqueux pour former un précipité d'oxalate de fer (II).

3. Préparation du trioxalatoferrate de potassium.

L'oxalate de fer (II), l'oxalate de potassium et l'eau oxygénée réagissent en milieu aqueux pour donner dans un premier temps du trioxalatoferrate (III) de potassium trihydraté et de l'hydroxyde de fer (III) dans les proportions 2/1.

L'hydroxyde de fer (III) formé est ensuite transformé en trioxalatoferrate (III) de potassium trihydraté par réaction avec l'acide oxalique :



B. Partie expérimentale.

1. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

a. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium.

La concentration molaire C° de la solution de permanganate de potassium est d'environ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

i. Question préliminaire.

- Prévoir l'ordre de grandeur de la masse m d'acide oxalique dihydraté à peser pour réaliser un dosage efficace.

ii. Mode opératoire.

Peser avec précision la quantité adéquate d'acide oxalique dihydraté, et la dissoudre dans environ 50 mL d'eau distillée placée dans un Erlenmeyer.

Ajouter 20 mL d'acide sulfurique dilué au 1/5^{ème}.

Chauffer la solution vers 60-80°C en plaçant l'Erlenmeyer directement sur la plaque chauffante.

Titre lentement par la solution de permanganate de potassium, en agitant constamment, et déterminer le volume V équivalent.

iii. Résultats.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage.
- Déterminer la valeur de C° avec la précision optimale permise par le matériel utilisé.
- Comment expliquer le phénomène parfois inquiétant qui se produit au début du dosage, et quelle est l'utilité du chauffage ?
- Pourquoi le problème n'apparaît-il qu'au début du dosage, et comment nomme-t-on ce type de réactions ?

b. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

i. Mode opératoire.

- *Peser avec exactitude environ 0,12 g d'oxalate de fer (II) commercial.*

Le dissoudre dans 25 mL d'une solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} dans un Erlenmeyer de 250 mL.

Chauffer la solution vers 60-80°C.

Titre par la solution de permanganate de potassium.

Soit V_1 le volume versé au point équivalent.

- ***Dans la solution précédente, ajouter environ 0,5 g de poudre de zinc.***

Laisser réagir pendant environ 15 minutes en agitant de temps en temps.

Filtrer alors la solution sur creuset filtrant en verre fritté pour éliminer le zinc en excès.

Rincer le verre fritté et le zinc en excès à l'eau distillée, et récupérer le filtrat dans la fiole à vide.

Ajouter 10 mL de la solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} .

Titre directement dans la fiole à vide par la solution de permanganate de potassium.

Soit V_2 le volume versé au point équivalent.

Refaire un essai si les résultats ne sont pas probants.

ii. Questions.

- Ecrire toutes les équations de toutes les réactions mises en jeu, et expliquer à l'examineur le principe de la procédure suivie.
- Déterminer la composition de l'oxalate de fer (II) et écrire sa formule.
- Quels tests pourrait-on faire pour vérifier que la réaction avec le zinc est terminée ?
- Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique dans la deuxième étape de la procédure ?

2. Préparation de l'oxalate de fer (II).*i. Mode opératoire.*

Dans un Becher de 250 mL, dissoudre 8,0 g de sel de Mohr (pré-pesé et flaconné) dans 10 mL de la solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} et la quantité nécessaire d'eau distillée.

Déterminer la quantité stoechiométrique correspondante d'acide oxalique dihydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La peser dans un Becher de 50 mL et la dissoudre dans le minimum d'eau distillée.

Verser la solution obtenue dans la solution de sel de Mohr, et rincer le Becher avec le minimum d'eau distillée.

Ajouter peu à peu en agitant de très petites quantités de carbonate de sodium solide jusqu'à un pH voisin de la neutralité, **mais sans jamais la dépasser**.

Filtrer le précipité obtenu sur Büchner.

Laver à l'eau distillée, essorer, sécher grossièrement sur papier filtre.

Présenter le produit à l'un des examinateurs.

ii. Questions.

- Pourquoi utilise-t-on du sel de Mohr plutôt que simplement du sulfate de fer (II) ?
- Quel est le rôle du carbonate de sodium ?
- Quelle observation peut-on faire lors de son addition ?
- Que se produit-il si on en introduit une trop grande quantité ?

3. Préparation du trioxalatoferrate de potassium.*i. Questions préliminaires.*

- Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'oxalate de fer (II), de l'oxalate de potassium et de l'eau oxygénée, à l'aide des indications fournies dans la première partie.
- Calculer la masse d'oxalate de potassium monohydraté $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ nécessaire à la transformation de la totalité du fer (II) en trioxalatoferrate (III) de potassium, en utilisant comme référence la quantité de sel de Mohr utilisée dans l'étape de synthèse initiale.
- Déterminer approximativement la quantité d'acide oxalique nécessaire à la transformation de l'hydroxyde ferrique formé.

ii. Mode opératoire.

Transvaser intégralement l'oxalate de fer (II) préparé ci-dessus dans un ballon bicol de 250 mL contenant 5 mL d'eau distillée.

Dissoudre dans le minimum d'eau distillée la masse d'oxalate de potassium monohydraté calculée ci-dessus, dans un Becher de 50 mL.

Verser lentement la totalité de cette solution dans le ballon bicol contenant l'oxalate de fer (II) en agitant énergiquement.

Placer un réfrigérant à air sur la voie supérieure du ballon.

Chauffer le mélange à environ 40°C dans un bain d'eau, et additionner goutte à goutte 15 mL d'une solution d'eau oxygénée à 6 %, par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée, sans cesser d'agiter.

Une fois l'addition terminée, retirer l'ampoule et la rincer à l'eau distillée.

Porter ensuite le mélange à douce ébullition.

Placer dans l'ampoule de coulée un peu plus que la quantité d'acide oxalique déterminée ci-dessus, sous forme d'une solution d'acide oxalique de concentration 1 mol.L⁻¹. Fermer l'ampoule à l'aide d'un bouchon rodé.

Additionner cette solution jusqu'à ce que tout le mélange soit transformé en une solution vert clair.

Laisser refroidir et ajouter 15 mL d'éthanol. Poursuivre le refroidissement dans la glace, à l'obscurité, jusqu'à cristallisation complète.

Filtrer les cristaux sur Büchner.

Les laver avec un mélange d'eau et d'éthanol volume à volume, puis à l'acétone.

Bien essorer, puis sécher sur papier filtre.

Peser en présence de l'un des examinateurs.

iii. Résultats.

- Déterminer le rendement de la synthèse par rapport au sel de Mohr initialement utilisé.
- Quelle réaction parasite peut-on envisager lors de l'addition de l'eau oxygénée ?
- Quelles raisons peut-on invoquer pour expliquer qu'il ne s'agit pas de la réaction principale ?

- Pourquoi le produit final est-il soluble dans l'eau et non dans l'éthanol ?
- Quelle procédure pourrait-on envisager pour purifier le produit obtenu ?
- Quel est son principe ?

4. Questions subsidiaires.

- Dessiner dans l'espace l'oxalate de fer (II) et le trioxalatoferate (III) de potassium.
- Pourquoi l'ion trioxalatoferate est-il instable, et à quels produits de dégradation pourrait-on s'attendre ?
- Citer des composés de coordination naturels, notamment à base de fer.
- Quels sont leurs rôles respectifs ?

C. Données.

- *Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}).*

Elément	Masse molaire
H	1,008
C	12,01
O	16,00
K	39,10
Fe	55,85

- *Masses molaires des composés utilisés durant l'épreuve (g.mol^{-1}).*

Nom	Formule chimique	Masse molaire
Acide oxalique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	126,06
Oxalate de potassium	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$	184,23
Sel de Mohr	$\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	392,13
Trioxalatoferate de potassium	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O}$	491,26

Attention : le trioxalatoferate de potassium peut se décomposer à la lumière.

- Potentiels rédox standards E° (V).

Couple	Potentiel standard
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,49
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	- 0,76

IV. FEUILLES DE RESULTATS

1. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

- a. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium.

- Equation bilan.

--

- Mesures.

Masse d'acide oxalique dihydraté m (g)	Volume équivalent de permanganate de potassium V (mL)	Concentration molaire correspondante C° (mol.L ⁻¹)

- Résultats.

$C^\circ =$	mol.L ⁻¹
-------------	---------------------

- b. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

- Equations bilans.

--

- *Mesures.*

Masse d'oxalate de fer (II) commercial m_1 (g)	Volume équivalent de permanganate de potassium V_1 (mL)	Volume équivalent de permanganate de potassium V_2 (mL)
--	---	---

- *Résultats.*

Formule de l'oxalate de fer :

2. Préparation de l'oxalate de fer (II).

Masse d'acide oxalique dihydraté pesée : g.

3. Préparation du trioxalatoferrate de potassium.

- *Equation bilan.*

- *Synthèse.*

Masse d'oxalate de potassium monohydraté pesée : g.

Volume approximatif de la solution d'acide oxalique ajouté : mL.

- *Résultats.*

Masse de trioxalatoferrate de potassium obtenue : g.

Rendement de la préparation : %.

V. QUELQUES REMARQUES ET RESULTATS

A. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

1. Etalonnage de la solution de permanganate de potassium.

- * On s'attend à ce que les élèves prévoient un volume équivalent de 10 à 20 mL, ce qui correspond à une masse d'acide oxalique de 60 à 120 mg. Cette étape apparaît souvent comme troublante, mais elle est en général bien réussie.
- * Au début du dosage, aucune décoloration ne se produit avant une dizaine de secondes. A la peur d'avoir pesé trop peu d'acide oxalique succède rapidement la

confiance, notamment chez ceux, nombreux, qui comprennent le phénomène de l'autocatalyse par les ions Mn^{2+} .

2. Détermination de la formule chimique de l'oxalate de fer (II).

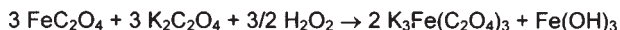
- * La procédure de détermination de la formule de l'oxalate de fer est difficile, mais trop peu d'élèves remarquent que la stoechiométrie fer/ions oxalates est donnée par le texte lui-même, puisque la présence de plusieurs ligands oxalates obligerait à mentionner les cations indifférents, et à parler « d'oxalatoferrate ».
- * Les équations bilans sont les suivantes :
 - a. $3 \text{MnO}_4^- + 24 \text{H}^+ + 5 \text{FeC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + (12 + 5n) \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2 + 5 \text{Fe}^{3+}$
 - b. $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 5 \text{Zn} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Zn}^{2+}$
 $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
 $\text{Zn} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$
 - c. $2 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Fe}^{3+}$
- * L'utilisation d'une masse de 0,11 à 0,13 g d'oxalate de fer (II) conduit à un volume équivalent V_1 de 18 à 20 mL, et à un volume équivalent V_2 de 6 à 7,2 mL, soit exactement trois fois moins. La stoechiométrie 1/1 est alors évidente, même pour qui a écrit la première équation bilan avec un composé du type $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Le nombre de molécules d'eau de cristallisation se déduit ensuite de V_1 , ce qui permet d'obtenir la formule brute recherchée : $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
- * La réaction avec le zinc est terminée lorsqu'il ne reste plus d'ions Fe^{3+} ; ces derniers peuvent être mis en évidence par la soude ou les ions phénates.

B. Préparation de l'oxalate de fer (II).

- * Une fois la composition de l'oxalate de fer (II) déterminée, la masse d'acide oxalique dihydraté à peser pour sa synthèse est 2,57 g.
- * Le sel de Mohr, dans lequel le fer (II) est stabilisé par complexation, est utilisé pour éviter son oxydation en fer (III) à l'air libre.
- * Attention : un excès de carbonate de sodium peut faire précipiter le fer (II) sous forme d'hydroxyde, et ainsi faire échouer la synthèse. Cela arrive malheureusement de temps en temps, il faut être très prudent.

C. Préparation du trioxalatoferate de potassium..

- * Dans la dernière synthèse, l'équation bilan est :



- * La masse d'oxalate de potassium monohydraté à peser est donc de 12,27 g ; le volume de la solution d'acide oxalique qu'il faut utiliser est par conséquent de 22,5 mL environ.
- * La masse théorique de trioxalatoferate de potassium est de 21,8 g. En pratique, elle est d'une quinzaine de grammes, ce qui porte le rendement à environ 70 %.
- * L'eau oxygénée pourrait théoriquement oxyder l'acide oxalique en dioxyde de carbone. Mais le fer (III) est tellement stabilisé par complexation que le potentiel du couple $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 / \text{FeC}_2\text{O}_4$ passe sous celui du couple $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- * Grâce à la table des potentiels standards, les élèves remarquent relativement rapidement les raisons de l'instabilité du complexe formé, qui à ce titre est un excellent exemple de composé métastable.
- * Dans les dernières questions, on attend l'évocation de l'hémoglobine (presque toujours connue), et au moins de la chlorophylle - à base de magnésium - ou de la vitamine B₁₂ - à base de cobalt.
- * *Remarque d'ordre général :*

Il faut signaler que beaucoup d'élèves ne savent pas évaluer le niveau de précision requis par l'expérience lors du choix des instruments. Diverses pièces de verrerie étaient justement à leur disposition pour tester cet aspect de leur travail à l'épreuve du concours. Résultat : encore trop d'élèves utilisent une pipette double trait pour mesurer des volumes de solutions dont les quantités ne doivent être mesurées qu'approximativement (l'acide sulfurique dans les dosages par exemple).

De même, l'utilisation des balances pose parfois des problèmes analogues, et les élèves se sont sanctionnés eux-mêmes en passant parfois dix minutes à peser la masse exacte d'acide oxalique qu'ils avaient calculée dans la partie B.1.a., ou exactement 0,1200 g d'oxalate de fer dans la partie B.1.b., alors que l'énoncé précise de peser « avec exactitude environ 0,12 g ».