

A Résumé

On enregistre la carte du champ magnétique en deux dimensions autour d'un aimant à l'aide d'un procédé photographique appelé cyanotype, qui permet d'inscrire sur une feuille la position de grains de fers qui se sont alignés le long des lignes de champs magnétiques.

Le cyanotype est un procédé photographique du XIX^{ème} siècle où la lumière ultraviolette permet la synthèse de cristaux de Bleu de Prusse. La photographie obtenue est donc bleue, d'où le nom « blue print » en anglais. Cette réaction photochimique fait intervenir des mécanismes d'échanges d'électrons entre différentes espèces chimiques.

B Expérience et observation

Préparation de la solution photosensible

On dispose de deux solutions A et B. Dans un mortier, on mélange deux volumes identiques de A et B, par exemple 3mL de chaque solution. La solution A est du citrate de fer ammoniacal (12,5g pour 50mL d'eau) et la solution B du ferricyanure de potassium (6g dans 50 mL d'eau).

Préparation du papier photosensible

On étale au pinceau sur une feuille blanche épaisse (180g/m²) le mélange (de couleur jaune) en étant à l'abri de toute source de rayonnement ultra violet (la lumière du jour directe). On laisse sécher cette feuille à l'ombre.

Visualisation des lignes de champ magnétiques

On fixe la feuille avec de petits morceaux de ruban adhésif sur un plateau de cantine.

Sur la feuille, on saupoudre le plus régulièrement possible de la limaille de fer.

Le plateau avec la feuille est posé sur un aimant (droit ou en U).

On tapote très légèrement les bords du plateau avec un objet dur pour lentement orienter les grains de fer le long des lignes de champ.

Sans bouger le plateau, on pose sur la feuille et la limaille une feuille plastique (transparent pour photocopieur) qui sera fixée par de petits morceaux d'adhésif.

On retire le plateau en le soulevant à la verticale de l'aimant pour ne pas déplacer la limaille de fer.

Exposition au rayonnement UV

Le plateau est placé pendant 30 minutes à la lumière du jour près du préau du lycée.

Rapidement, la couleur jaune disparaît pour devenir verte puis de plus en plus grise.

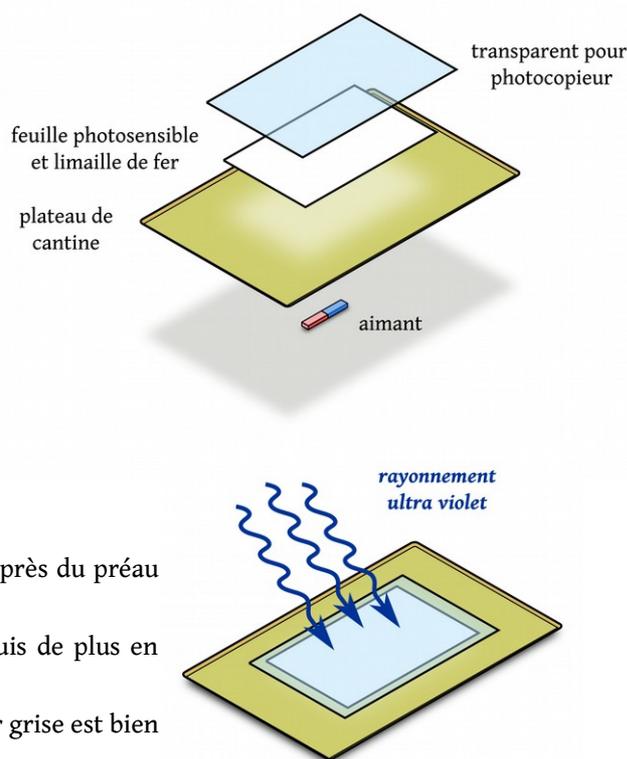
On arrête l'exposition après 20 à 30 minutes, dès que la couleur grise est bien dense.

Développement et séchage du cliché

Au laboratoire, on ôte les morceaux de ruban adhésif et on récupère la limaille de fer.

La feuille de papier est lavée délicatement à grande eau, pour ne pas la percer, et pour faire apparaître la couleur du Bleu de Prusse.

La feuille développée est ensuite séchée au sèche cheveux électrique.



Observation du résultat

Schématisez les lignes de champ observées autour d'un aimant dans un plan (celui de votre feuille).

C La structure cristalline du Bleu de Prusse « soluble »

Structure cristalline

Le Bleu de Prusse « soluble » a une structure cristalline cubique composée d'ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ et CN^- .

La maille élémentaire se résume à quatre fois le motif $KFe[Fe(CN)_6]$.

Si on fait apparaître les charges électriques sur les ions, on a $K^+Fe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$.

La maille élémentaire mesure $a=1,0166$ nm de coté.

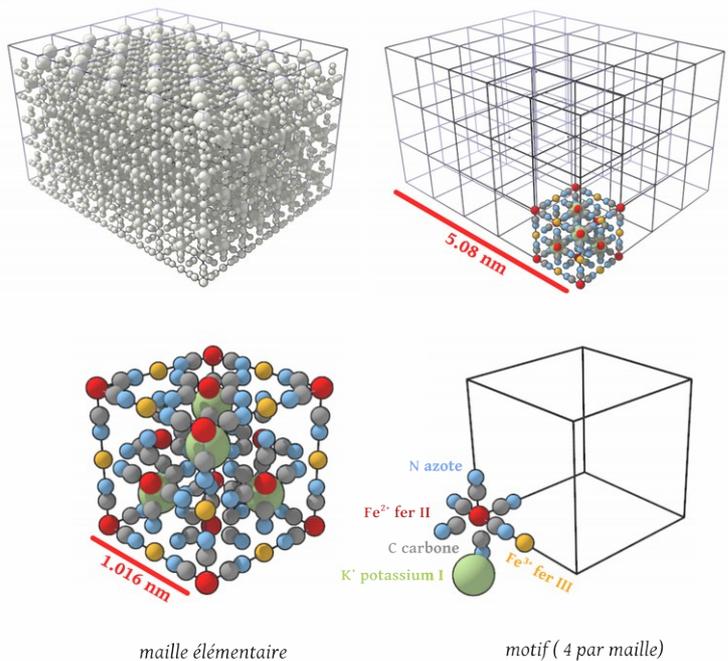
On donne également les masses molaires atomiques suivantes:

$M(Fe) = 55,84 \text{ g.mol}^{-1}$	$M(C) = 12,01 \text{ g.mol}^{-1}$
$M(N) = 14,00 \text{ g.mol}^{-1}$	$M(O) = 15,99 \text{ g.mol}^{-1}$
$M(H) = 1,00 \text{ g.mol}^{-1}$	$M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro: $N_A=6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masse volumique

À l'aide de ces informations montrez que la masse volumique théorique du Bleu de Prusse « soluble » serait de $1,94 \text{ g.cm}^{-3}$.



maille élémentaire

motif (4 par maille)

Remarque :

les molécules d'eau mesurent 0,275 nm, elles peuvent facilement entrer dans les cavités de la maille du Bleu de Prusse. Les ions potassium peuvent aussi s'échapper de la « cage » cristalline, le Bleu de Prusse est un zéolithe, « une éponge à molécules » qui permet de l'utiliser en médecine pour décontaminer des personnes ayant ingéré certains sels radioactifs.

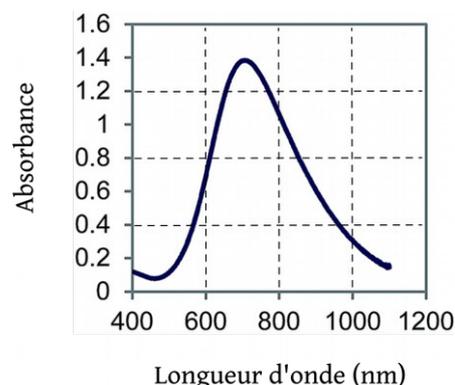
Les cristaux de Bleu de Prusse ont une structure compliquée, avec des défauts et des impuretés. Elle n'est bien connue que depuis quelques dizaines d'années.

D Propriétés optiques du Bleu de Prusse

Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption de la lumière par les cristaux de Bleu de Prusse est donné ci contre.

Repérez sur le graphique la zone correspondant au spectre visible, au spectre infra rouge et au spectre UV. Dans le visible, indiquez aussi les zones correspondants aux couleurs bleu, vert et rouge (spectre simplifié).



Mécanisme d'absorption de la lumière

Quand un photon infra rouge arrive dans le cristal, un électron de l'ion Fe^{2+} est éjecté en absorbant ce photon. Puis il va se déplacer le long de l'ion CN^- pour venir être capturé par l'ion Fe^{3+} .

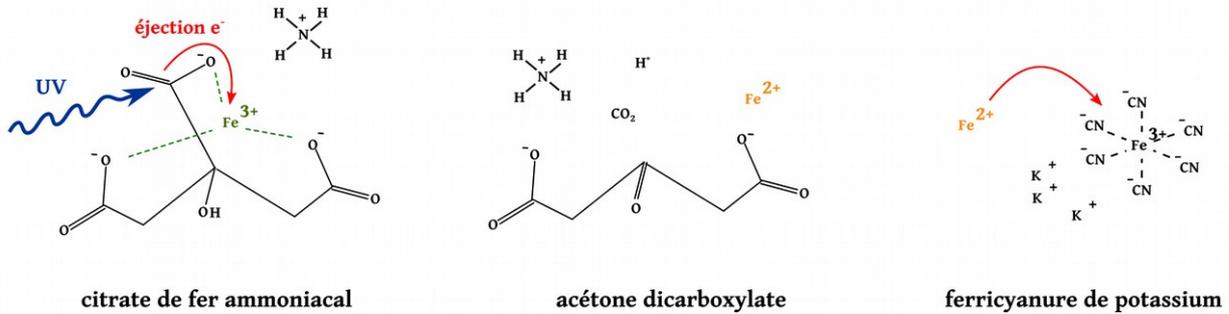
Calculez l'énergie en électron volt du photon infra rouge absorbé, en prenant pour sa longueur d'onde le maximum du pic d'absorption. Données : $1\text{eV}=1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$; $h=6,626176 \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$

Explication de la formation de la couleur du pigment de Bleu de Prusse

À partir du spectre d'absorption du Bleu de Prusse, expliquez pourquoi les cristaux nous paraissent être bleus?

E Mécanismes de la réaction photochimique des cyanotypes

Un photon UV arrache un électron au citrate de Fer, cet électron est capturé par l'ion Fe^{3+} qui devient Fe^{2+} . Le citrate libère une molécule de CO_2 et un ion H^+ pour se transformer en une cétone. L'ion Fe^{2+} réagit ensuite avec le ferricyanure de potassium pour cristalliser en Bleu de Prusse soluble $KFe[Fe(CN)_6]$



Cette réaction photo chimique nécessite la présence de photons ultraviolet ayant une énergie suffisante pour arracher un électron.

En analysant les spectres suivants (transmission du verre et atmosphérique), expliquez pourquoi la réaction n'a pas démarré dans la salle de classe.

