

Chimie : oxydoréduction

La peinture, artistique ou non, fait appel à la chimie. Actuellement, de nombreux produits organiques sont utilisés dans ce domaine. Autrefois, c'était essentiellement des produits minéraux. Cela constitue le thème de ce problème.

Une peinture est composée d'un liant (huile de lin par exemple) lui conférant sa dureté après séchage et de pigments, vecteurs de la couleur, véhiculés à l'aide d'un solvant (essence de térébenthine par exemple).

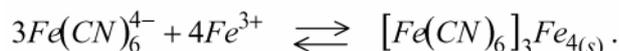
Dans ce problème, on aborde les préparations, les propriétés et les dangers de ces divers composants.

- I. Pigment bleu : bleu de Prusse.
- II. Pigment jaune : chromate de plomb.

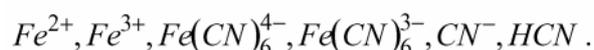
On ne considérera que les réactions proposées dont on fournit les constantes d'équilibre.

PARTIE I – Pigment bleu

Le bleu de Prusse est un précipité $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$ obtenu par réaction de $Fe(CN)_6^{4-}$ sur Fe^{3+} selon :



On s'intéresse à la chimie ou à l'électrochimie des espèces utilisées pour cette synthèse :



1. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$?
2. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de fer plongeant dans cette même solution ?
3. On se place, dans la suite de cette partie I, à un pH où HCN est négligeable devant CN^- .
Quel est le potentiel standard apparent du couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ en présence de CN^- ?
4. A une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ est-elle une espèce dangereuse dans la mesure où elle peut libérer du CN^- ?
La limite légale admissible est de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de CN^- .
5. Une personne a ingéré du CN^- . On veut la traiter avec un sel de Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

Lequel est le plus efficace à concentration égale pour diminuer la quantité de CN^- libre ?

PARTIE II – Pigment jaune

Le « jaune de chrome » est obtenu par action du chromate CrO_4^{2-} sur un sel de plomb Pb^{2+} . Par précipitation dans l'eau, on obtient $PbCrO_4$.

L'ion chromate a un caractère basique dans le couple $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$.

1. A quel pH opérer pour que CrO_4^{2-} soit prépondérant ?
2. Après précipitation et filtration $PbCrO_4$ est lavé. Quelle est la teneur en plomb de cette eau de lavage ($pH = 7$) ? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ en plomb ?
3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une teinte couleur chair (très utile pour peindre des visages). Pourquoi ?

Note : toutes les données ci-dessous ne sont pas utiles pour l'extrait de problème étudié.

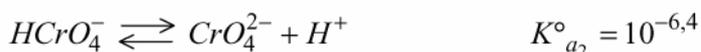
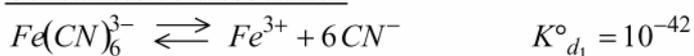
Données :

- On assimile les activités aux concentrations.
- Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Sans mention contraire, les expériences sont réalisées à 25 °C.

Potentiels standards :

$$E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 \text{ V}$$

Constantes de dissociation :



Masses atomiques :

$$H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad N = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad Pb = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log x = 0,06 \log x \text{ à } 298 \text{ K.}$$

ln logarithme népérien.

log logarithme à base 10.

Données thermodynamiques à $T = 298 \text{ K}$

	$ZnS_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$ZnO_{(s)}$	$N_{2(g)}$	Unités
$\Delta_f H^\circ$	-189,3	0	-296,9	-348,0		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
S°	57,7	204,8	248,3	43,89		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
C_p	58,0	29,4	51,1	51,6	29,1	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

C_p indépendant de la température.

Air = mélange 1 volume O_2 + 4 volumes N_2

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

ZnO sublimation à $t_{subl} = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$

ZnS fusion à $t_{fZnS} = 1850 \text{ }^\circ\text{C}$