

Exercice 10.3 : Bleu de Prusse (Agrégation)*

Le bleu de Prusse a été mis en évidence par hasard en 1708 et a longtemps été considéré comme le premier pigment synthétique avant la découverte du bleu égyptien de l'époque antique.

Le bleu de Prusse peut être préparé par réaction entre une solution aqueuse de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il se forme alors un solide bleu, le bleu de Prusse de formule : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$.

1. La valeur limite légale admissible selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) dans les eaux potables pour les ions cyanure ($M_1 = 26 \text{ g.mol}^{-1}$) en

solution vaut $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$. Une solution d'hexacyanoferrate (II) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est elle potable sur le critère de présence des ions cyanure ?

2. Écrire l'équation de formation du bleu de Prusse solide.

3. Calculer la solubilité du bleu de Prusse.

4. Déterminer la masse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($M_2 = 368 \text{ g.mol}^{-1}$) à apporter à un litre d'une solution aqueuse de nitrate de fer (III) de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour précipiter au moins 99 % des ions fer (III).

5. Les peintures comportant des motifs au bleu de Prusse sont insensibles aux milieux acides mais sont par contre dégradées si elles sont mises en présence de composés basiques. Sachant qu'il se forme de l'hydroxyde de fer (III), écrire l'équation de réaction qui a lieu lors de la dégradation par la soude du bleu de Prusse présent sur un tableau.

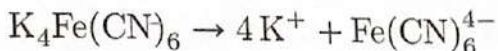
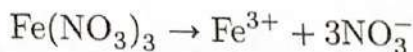
Données :

Produit de solubilité de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$: $\text{p}K_s = 40,5$

Constante de dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: $\text{p}K_d = 35$

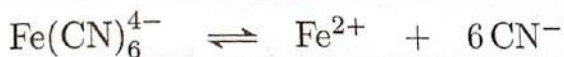


1. Avant de commencer, écrivons les réactions de dissociation du nitrate de fer et de l'hexacyanoferrate (II) de potassium :



Les ions nitrate et potassium sont des ions spectateurs qui assurent l'électroneutralité de la solution.

La réaction prépondérante est la dissociation du complexe, que l'on suppose très peu déplacée ($K_d = 10^{-35}$) :



E.I.	C	0	0
------	-----	-----	-----

E.F.eq	$C - \varepsilon \approx C$	ε	6ε
--------	-----------------------------	---------------	----------------

Utilisons la constante de dissociation pour calculer ε :

$$K_d = \frac{\varepsilon \times (6\varepsilon)^6}{C}$$

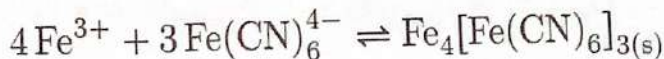
$$\varepsilon = \sqrt[7]{\frac{K_d C}{6^6}} = \sqrt[7]{\frac{10^{-35} \times 1,00 \cdot 10^{-2}}{6^6}} = 1,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ainsi la concentration massique en ion cyanure est égale à :

$$6\varepsilon M_1 = 6 \times 1,12 \cdot 10^{-6} \times 26 = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1} = 0,174 \text{ mg.L}^{-1}$$

La valeur limite légale est dépassée : la solution n'est pas potable.

2. La réaction de formation du bleu de Prusse est la suivante :



3. Pour calculer la solubilité, on s'intéresse à la réaction de dissociation :

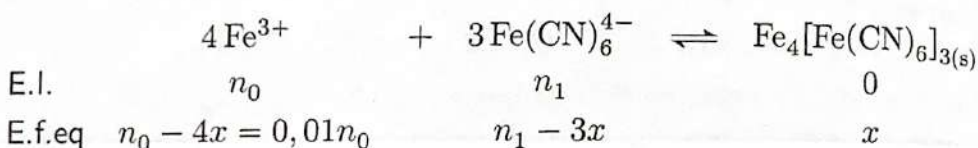


La solubilité s'obtient en utilisant le produit de solubilité car le solide est présent à l'équilibre :

$$K_s = (4s)^4 (3s)^3$$

$$s = \sqrt[7]{\frac{K_s}{4^4 \times 3^3}} = \sqrt[7]{\frac{10^{-40,5}}{4^4 \times 3^3}} = 4,63 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Intéressons-nous à la réaction de formation du précipité en la supposant totale $K = \frac{1}{K_s} = 10^{40,5}$:



Remarque : Il est préférable de raisonner en quantité de matière car on ne connaît pas la dilution.



On note $n_0 = C_0 V = 10^{-3} \text{ mol}$ la quantité de matière initiale de Fe^{3+} et n_1 la quantité de matière nécessaire de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pour précipiter 99 % du fer(III). Dans l'état d'équilibre final, il reste 1% de fer(III) donc c'est $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ qui est réactif limitant et qui réagit totalement.

$$n_0 - 4x = 0,01n_0 \text{ donc } x = \frac{0,99}{4}n_0.$$

Le tableau d'avancement permet de voir que la quantité de matière $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ cherchée est égale à $3x$.

La masse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ recherchée est donc égale à :

$$3xM_2 = 3 \times \frac{0,99}{4}n_0M_2 = 3 \times \frac{0,99}{4} \times 10^{-3} \times 368 = 0,273 \text{ g}$$

5. Associons la réaction de dissociation de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3(s)}$ et la réaction de précipitation de l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

