



## TD CH8 – EQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

D.Malka – MPSI 2015-2016 – Lycée Saint-Exupéry

### CH1 – Solubilité du fluorure de calcium

On s'intéresse à la solubilité du fluorure de calcium  $CaF_2$ .

Données :  $K_s(CaF_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$ ,  $pK_a(HF^-/F^-) = 3,2$ .

1. Déterminer sa solubilité dans l'eau pur sans tenir compte du caractère basique des ions fluorure  $F^-$ .
2. En tenant compte du caractère basique des ions  $F^-$ , exprimer la solubilité  $s$  du fluorure de calcium en fonction de  $[F^-]$  et  $[HF]$ . En déduire la solubilité à  $pH = 2$ .

### CH2 – Epuration des eaux environnementales

Données :

- Toutes les équations bilans seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stoechiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Masse molaire atomique des éléments exprimée en  $g \cdot mol^{-1}$  :  $H : 1,008$ ;  $O : 16,000$ ;  $C : 12,011$ ;  $N : 14,007$ ;  $Mg : 24,305$ ;  $Cl : 35,453$ .
- Composition molaire de l'air : 21% de dioxygène et 79% de diazote.
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .
- Constante du gaz parfait :  $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- L'air se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

#### 1. Déphosphatation des eaux

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient différents procédés sont mis en oeuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de *struvite* de formule  $MgPO_4NH_4(s)$ . L'équation bilan de la réaction de précipitation est :



Données :

- La température est égale à  $25^\circ C$ . Toutes les constantes d'équilibres sont données à  $25^\circ C$ .
  - L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en  $mol \cdot L^{-1}$ .
  - Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .
  - Constantes d'acidité :  $H_3PO_4/H_2PO_4^- : Ka_1 = 10^{-2,1}$ ;  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-} : Ka_2 = 10^{-7,2}$ ;  $HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} : Ka_3 = 10^{-12,4}$ ;  $NH_4^+/NH_3 : Ka_4 = 10^{-9,25}$ .
  - Produit de solubilité de la struvite :  $Ks_1 = 10^{-11}$
  - La variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.
- 1.1 Ecrire l'expression du produit de solubilité de la struvite (loi d'action de masse).
  - 1.2 Représenter le domaine de prédominance des diverses formes du phosphore ( $H_3PO_4$ ;  $H_2PO_4^-$ ;  $HPO_4^{2-}$ ;  $PO_4^{3-}$ ) en phase aqueuse en fonction du  $pH$ .
  - 1.3 Représenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote ( $NH_3$  et  $NH_4^+$ ) en phase aqueuse en fonction du  $pH$ .
  - 1.4 Un effluent aqueux contient  $C_P = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  de phosphore et  $C_N = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d'azote ammoniacal. Le  $pH$  de cet effluent est maintenu égal à 9,5.
    - 1.4.1 Justifier l'approximation  $C_P \approx [HPO_4^{2-}]$ . En déduire la concentration molaire en  $PO_4^{3-}$  de l'effluent.
    - 1.4.2 Justifier que  $[NH_4^+] \approx \frac{C_N}{2}$ .
  - 1.5 On introduit du chlorure de magnésium  $MgCl_2$ , sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate  $PO_4^{3-}$  en struvite. Quelle masse minimale  $m_{min}$ , exprimée en

$kg$ , de chlorure de magnésium doit-on introduire dans  $5 m^3$  d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite ?

## 2. Epuration biologique des eaux : dénitrification d'un effluent

Dans les écosystèmes (rivières, plans d'eaux, stations d'épuration biologique des eaux usées...) les bactéries dites hétérotrophes, pour assurer leur maintenance et se développer, utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie. L'énergie est produite par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une partie des composés organiques est oxydée en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau.

En milieu aérobie, le dioxygène est utilisé comme oxydant dans la chaîne respiratoire des bactéries. En milieu anoxie (en absence de dioxygène), la plupart des bactéries hétérotrophes a la faculté de remplacer le dioxygène par des ions nitrate qui sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote. Ceci constitue la phase de dénitrification de l'effluent, étape d'importance croissante en raison de l'augmentation de la teneur en ions nitrate de nombreuses eaux prévues pour la consommation. Dans l'étude proposée, l'éthanol (formule  $C_2H_5OH$ ) représente la matière organique.

*Données :*

- La structure des ions nitrite et nitrate ne comporte ni cycle ni liaison oxygène-oxygène; seul l'atome d'oxygène peut être porteur d'une charge négative.
- Electronegativité des éléments selon l'échelle de Pauling :  $H : 2,1$ ;  $C : 2,5$ ;  $N : 3,0$ ;  $O : 3,5$ .
- Les réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement  $H_2O$  et  $H^+$ .

2.1 Indiquer le nombre d'oxydation du carbone dans la molécule d'éthanol et dans la molécule de dioxyde de carbone.

2.2 Ecrire la demi-équation électronique du couple  $CO_2/C_2H_5OH$  dans le sens de l'oxydation.

2.3 Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion nitrate  $NO_3^-$  et dans le diazote.

2.4 Ecrire la demi-équation électronique du couple  $NO_3^-/N_2$  dans le sens de la réduction.

2.5 En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion nitrate. Cette réaction est totale.

2.6 Un effluent aqueux de volume égal à  $V_0 = 10 m^3$  contient  $C_1 = 100 mg.L^{-1}$  d'ions nitrate. Quelle masse minimale ( $m_e$  exprimée en  $kg$ ) d'éthanol

doit-on utiliser pour transformer la totalité des ions nitrate de cet effluent en diazote ?