

| EXERCICE A : Traitement du carbone et de l'azote | |
|--|--|
| A-1 | 1) $[O_{2(aq)}] = K_H(O_2) * PO_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}) * 0,2 \text{ (bar)} = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. |
| A-2 | a) NO du C passe de 0 à +4 => oxydation NO de O passe de 0 à -2 => Réduction b) $C_6H_{12}O_6 \text{ (aq)} + 6 H_2O \rightarrow 6 CO_2 \text{ (aq)} + 24 H^+ \text{ (aq)} + 24 e^-$ $6 O_2 \text{ (aq)} + 24 H^+ \text{ (aq)} + 24 e^- \rightarrow 12 H_2O \text{ (ou } O_2 \text{ (aq)} + 4 H^+ \text{ (aq)} + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O)$ c) La cathode (pôle +) est le couple O_2/H_2O qui subit la réduction. Donc $E_A > E_B$ |
| A-3 | a) Lois de Nernst : $E_A = E_A^0 + \frac{RT}{24F} \ln [O_2]^6 [H^+]^{24}$ (ou selon équation) $E_B = E_B^0 + \frac{RT}{24F} \ln \frac{[CO_2]^6 [H^+]^{24}}{[C_6H_{12}O_6]}$ b) Les composés organiques étant progressivement oxydés en cours de traitement, le rapport $\frac{[CO_2(aq)]^6 [H^+_{(aq)}]^{24}}{[C_6H_{12}O_6]}$ devrait augmenter ce qui devrait faire augmenter E_B . E_A restera en revanche constant dans les conditions considérées. Donc $\epsilon_1 (=E_A - E_B)$ devrait diminuer. |
| A-4 | a) $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ des produits = $6(-394) + 6(-237) = -3786 \text{ kJ}$ $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ des réactifs = -911 kJ $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -3786 + 911 = -2875 \text{ kJ}$ par mole de $C_6H_{12}O_6$ Le $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ étant négatif, on peut conclure que la réaction (1) est thermodynamiquement possible dans les conditions standards b) $\epsilon^{\circ}_1 = -\Delta_r G^{\circ}_{298} / nF = 2875000 / (24 * 96500)$ => $\epsilon^{\circ}_1 = 1,24 \text{ V}$ |
| A-5 | $pH = pK_a + \log([NH_3]/[NH_4^+]) \Rightarrow [NH_3]/[NH_4^+] = 10^{(7,9,3)} \Rightarrow [NH_3] = 10^{-2,3} [NH_4^+]$ => Plus de 99% de NH_4^+ |
| A-6 | a) Loi de Nernst : $E_C = E_C^0 + \frac{RT}{8F} \ln \frac{[NO_3^-][H^+]^{10}}{[NH_4^+]}$ b) Il faut 8 e- pour équilibrer la demi-réaction d'oxydation => la demi-réaction de réduction doit être $2 O_2 \text{ (aq)} + 8 H^+ \text{ (aq)} + 8 e^- \rightarrow 4 H_2O$ c) $\epsilon^{\circ}_2 = E^{\circ}_A - E^{\circ}_C = 1,23 - 0,88$ (valeurs fournies) => $\epsilon^{\circ}_2 = 0,35 \text{ V}$ |
| A-7 | a) $E_B = E_B^0 + \frac{RT}{24F} \ln \frac{[CO_2]^6 [H^+]^{24}}{[C_6H_{12}O_6]}$ avec $\epsilon^{\circ}_1 = E^{\circ}_A - E^{\circ}_B = 1,24 \text{ V}$ (cf 4b) => $E^{\circ}_B = 1,23 - 1,24 = -0,01 \text{ V}$. $E_B = -0,01 + \frac{0,06}{24} \log \frac{[0,001]^6 [10^{-7}]^{24}}{10^{-2}} = -0,01 - \frac{0,06}{24} * 184 \Rightarrow E_B = -0,47 \text{ V}$ $E_C = E_C^0 + \frac{RT}{8F} \ln \frac{[NO_3^-][H^+]^{10}}{[NH_4^+]}$ = $0,88 + \frac{0,06}{8} \log \frac{[10^{-4}] [10^{-7}]^{10}}{10^{-3}} \Rightarrow E_C = 0,35 \text{ V}$ $E_A = E_A^0 + \frac{RT}{24F} \ln [O_2]^6 [H^+]^{24} = 1,23 + \frac{0,06}{24} \log [0,25]^6 [10^{-3}]^6 [10^{-7}]^{24}$ (selon équation) => $E_A = 0,76 \text{ V}$ On a : $\epsilon_1 = E_A - E_B$ et $\epsilon_2 = E_A - E_C$ ce qui donne : $\epsilon_1 = 1,23 \text{ V}$ et $\epsilon_2 = 0,41 \text{ V}$ b) Pour un même nb d'électrons transférés vers O_2 (24 pour 6 moles de O_2 réduites) on a : $\Delta_r G_{298} = -nF\epsilon_1 = -24 * 96500 * 1,23 = -2850 \text{ kJ}$ et $\Delta_r G_{298} = -nF\epsilon_2 = -24 * 96500 * 0,41 = -950 \text{ kJ}$ C'est donc la réaction (1) qui a le plus grand ΔG et sera donc favorisée par les bactéries (oxydation de la matière organique MO). c) L'oxydation de l'azote ammoniacal ne sera réalisée que lorsque les deux réactions auront le même $\Delta_r G_{298}$ c'est-à-dire quand $\epsilon_1 = \epsilon_2$. Cela se produira quand la matière organique aura été presque entièrement consommée. |

| EXERCICE B-I : Traitement du phosphore par ajout de FeCl ₃ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--|--------------------------|--------------------|-----------------|-------|-------------------|------------------------------------|---|---------------|-------------------------------|--|---------|------------|------------------|-------------------|--------------------------|----------------|-------|-------------------|----------------------------------|---|-------------------|---------------|-------------------------------|---|---------|-------------------|
| B-I 1 | <p>Solubilité = quantité maximale qui peut se dissoudre dans un litre d'eau.</p> $\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ $K_s = a_{\text{Fe}^{3+}} \times a_{\text{Cl}^-}^3 = 27s^4$ <p>Or $s = \frac{920}{55,8 + 3 \times 35,5} = 5,67 \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>D'où $K_s = 27 \times 5,67^4 = 2,79 \cdot 10^4$</p> <p>$K_s > 10^4$, ce qui permet de vérifier que le chlorure ferrique est très soluble.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 2.a. | <p>On doit précipiter : $31,0 - 0,1 = 30,9 \text{ mg.L}^{-1}$ de PO_4^{3-}.</p> <p>Soit $n_{\text{PO}_4^{3-} \text{ à précipiter/L}} = \frac{30,9 \cdot 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>Soit pour 100 L d'eau à traiter : $n_{\text{PO}_4^{3-} \text{ à précipiter}} = 0,0325 \text{ mol}$</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 2.b. | <p>A l'équilibre, on satisfait la réaction 3, soit :</p> $K_{T_3}^0 = \frac{C_0^2}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}}}$ <p>Par ailleurs, on doit avoir $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>D'où $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{1}{K_{T_3}^0 [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}}} = \frac{1}{7,94 \cdot 10^{21} \times 1,05 \cdot 10^{-6}} = 1,20 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>A l'équilibre, le fer est présent sous la forme Fe^{3+} et FePO_4. Il faut donc ajouter :</p> <p>$n_{\text{Fe}^{3+} \text{ à ajouter/L}} = n_{\text{Fe}^{3+}} + n_{\text{FePO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-16} + 3,25 \cdot 10^{-4} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>Soit pour traiter 100 L, il faut :</p> <p>$m_{\text{FeCl}_3 \text{ à ajouter}} = 3,25 \cdot 10^{-4} \times 100 \times (55,8 + 3 \times 35,5) = 5,27 \text{ g}$</p> <p><i>Si la réaction est considérée totale compte-tenu de la valeur de la constante, compter les points de raisonnement.</i></p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 3 | <p>Expression littérale de la constante : $K_{T_4}^0 = \frac{P_{\text{CO}_2 \text{éq}}^3}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}^3} \times \frac{C_0^4}{P^0}$</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 4 | <p>Si $[\text{HCO}_3^-]$ augmente, alors la réaction a lieu dans le sens 1.</p> <p>Si P_{CO_2} augmente, alors la réaction a lieu dans le sens 2.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 5 | <p>Elle ne sera plus suffisante car une partie du Fe^{3+} introduit réagit avec HCO_3^-.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 6.a | <p><i>Remarque : ci-dessous raisonnement complet. Accepter tout raisonnement prenant en compte le fait que les constantes étant très élevées, les réactions sont quasiment totales (cela ne change rien aux résultats numériques). Dans les tableaux d'avancement, comptez -0.25pt/erreur</i></p> <p>Tableau avancement équilibre 3 :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>en mol / L</th> <th>Fe^{3+}</th> <th>PO_4^{3-}</th> <th>FePO_4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>t = 0</td> <td>X_{init}</td> <td>$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}}$</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>à l'équilibre</td> <td>$X_{\text{init}} - X_1 - X_2$</td> <td>$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1 = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{fin}}$</td> <td>$(X_1)$</td> </tr> </tbody> </table> <p>Tableau avancement équilibre 4 :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>en mol / L</th> <th>Fe^{3+}</th> <th>3HCO_3^-</th> <th>$\text{Fe}(\text{OH})_3$</th> <th>3CO_2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>t = 0</td> <td>X_{init}</td> <td>$[\text{HCO}_3^-]_{\text{init}}$</td> <td>0</td> <td>$P_{\text{CO}_2}$</td> </tr> <tr> <td>à l'équilibre</td> <td>$X_{\text{init}} - X_1 - X_2$</td> <td>$[\text{HCO}_3^-]_{\text{init}} - 3X_2$</td> <td>$(X_2)$</td> <td>$P_{\text{CO}_2}$</td> </tr> </tbody> </table> | en mol / L | Fe^{3+} | PO_4^{3-} | FePO_4 | t = 0 | X_{init} | $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}}$ | 0 | à l'équilibre | $X_{\text{init}} - X_1 - X_2$ | $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1 = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{fin}}$ | (X_1) | en mol / L | Fe^{3+} | 3HCO_3^- | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 3CO_2 | t = 0 | X_{init} | $[\text{HCO}_3^-]_{\text{init}}$ | 0 | P_{CO_2} | à l'équilibre | $X_{\text{init}} - X_1 - X_2$ | $[\text{HCO}_3^-]_{\text{init}} - 3X_2$ | (X_2) | P_{CO_2} |
| en mol / L | Fe^{3+} | PO_4^{3-} | FePO_4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| t = 0 | X_{init} | $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}}$ | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| à l'équilibre | $X_{\text{init}} - X_1 - X_2$ | $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1 = [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{fin}}$ | (X_1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| en mol / L | Fe^{3+} | 3HCO_3^- | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 3CO_2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| t = 0 | X_{init} | $[\text{HCO}_3^-]_{\text{init}}$ | 0 | P_{CO_2} | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| à l'équilibre | $X_{\text{init}} - X_1 - X_2$ | $[\text{HCO}_3^-]_{\text{init}} - 3X_2$ | (X_2) | P_{CO_2} | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B-I 6.b | $K_{T_3}^0 = \frac{1}{(X_{\text{init}} - X_1 - X_2) \times ([\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1)}$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

B-I
6.c

$$K_{T_4}^0 = \frac{P_{CO_2}^3}{\left([\text{HCO}_3^-]_{\text{init}} - 3X_2\right)^3 \times (X_{\text{init}} - X_1 - X_2)}$$

Avec les différentes informations, il est possible de calculer facilement X_1 et X_2
Il suffit de retrouver X_{init} en fonction de X_1 et X_2 .

$$K_{T_3}^0 = \frac{1}{(X_{\text{init}} - X_1 - X_2) \times \left([\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1\right)} \Rightarrow (X_{\text{init}} - X_1 - X_2) = \frac{1}{K_{T_3}^0 \times \left([\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1\right)} \Rightarrow$$

$$X_{\text{init}} = \frac{1}{K_{T_3}^0 \times \left([\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1\right)} + X_1 + X_2$$

Application numérique :

$$X_1 = n_{\text{PO}_4^{3-} \text{ à précipiter}} = \frac{(31 - 0,1) \times 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$X_2 = \frac{m_{\text{Fe(OH)}_3}}{\bar{M}_{\text{Fe(OH)}_3} \times V} = \frac{6,20}{(55,8 + 3 \times 17) \times 100} = 5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{init}} = \frac{31 \times 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'où } X_{\text{init}} = \frac{1}{7,94 \cdot 10^{21} \times (3,26 \cdot 10^{-4} - 3,25 \cdot 10^{-4})} + 3,25 \cdot 10^{-4} + 5,81 \cdot 10^{-4} = 9,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

B-I
6.d

$$\text{Et } m_{\text{FeCl}_3} = X_0 \times \bar{M}_{\text{FeCl}_3} \times V = 9,06 \cdot 10^{-4} \times (55,8 + 3 \times 35,5) \times 100 = 14,7 \text{ g}$$

$$\%_{\text{Fer précipité}} = \frac{n_{\text{FePO}_4} + n_{\text{Fe(OH)}_3}}{n_{\text{Fe}_{\text{total}}}} \times 100 = \frac{X_1 + X_2}{X_{\text{init}}} \times 100$$

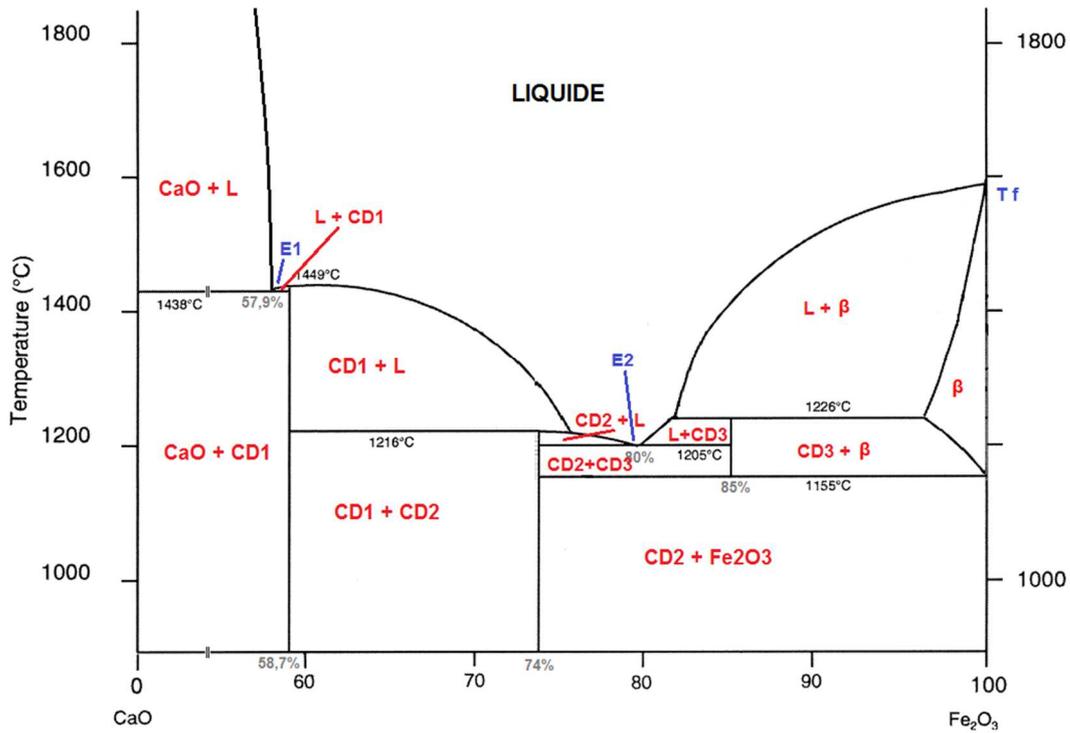
$$\%_{\text{Fer précipité}} = \frac{3,25 \cdot 10^{-4} + 5,81 \cdot 10^{-4}}{9,06 \cdot 10^{-4}} \times 100 = 99,9 \%$$

Compte-tenu des valeurs très élevées de $K_{T_3}^0$ et $K_{T_4}^0$, on pouvait prévoir que les 2 équilibres de précipitation seraient très déplacés dans le sens direct.

Ceci est une bonne chose pour le traitement de l'eau, car ainsi il y a une concentration très limitée en Fe^{3+} dans l'eau qui part vers le milieu naturel (peu de fuites ioniques).

EXERCICE B-II : Traitement du phosphore par matériaux réactifs

B-II
7



- 12 domaines à renseigner
- 2 eutectiques + 1 T_{fusion} (ne pas sanctionner si oubli péritectiques)

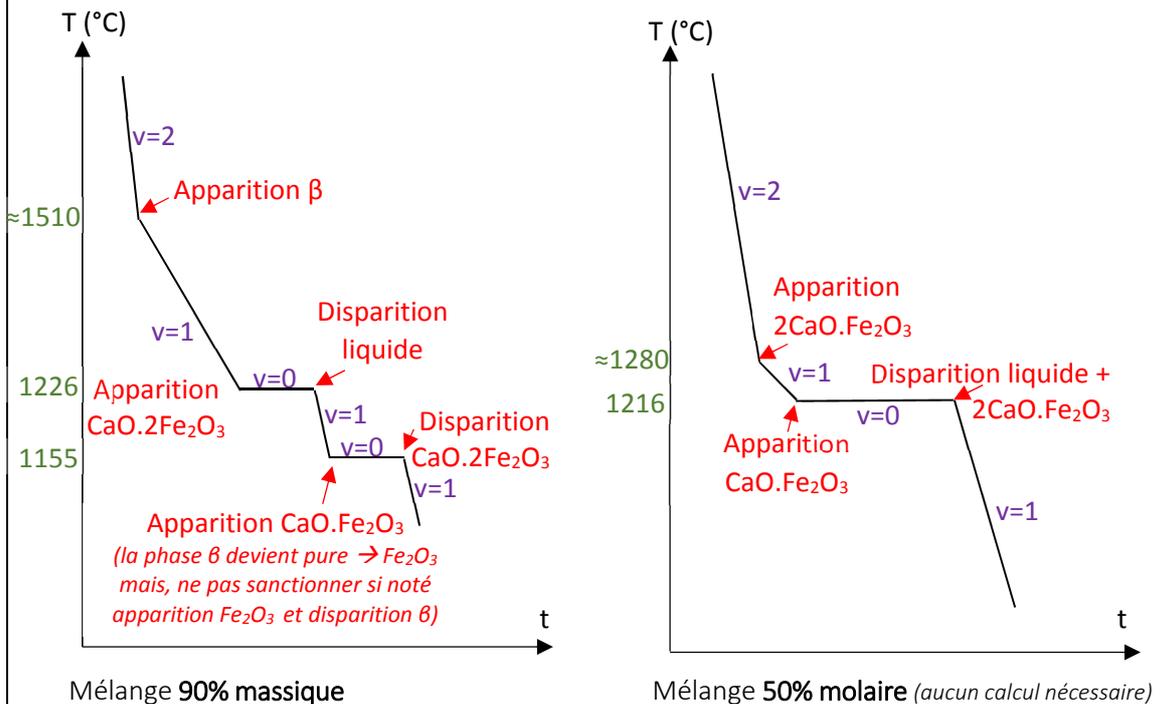
8

Détail calcul de n_{CaO} et $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (ou des fractions molaires)
 CD1 : $2(\text{CaO}) (\text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow$ fusion congruente
 CD2 : $(\text{CaO}) (\text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow$ fusion non congruente
 CD3 : $(\text{CaO}) 2(\text{Fe}_2\text{O}_3) \rightarrow$ fusion non congruente

9

Il devra travailler à **1226°C**, où la solubilité de CaO dans Fe_2O_3 est maximum.
 Pour 1 tonne de solution au totale, masse de CaO dans ce mélange de l'ordre de **30-40 kg**.
 C'est une **solution solide**.

10



| | |
|----|--|
| 11 | <p>Composition du mélange en fraction massique de Fe_2O_3 :</p> $w_M(\text{ou } X_M) = \frac{500}{500 + 125} = 0,80 (\text{ou } 80\%)$ <p>A 1000°C, 2 phases : Fe_2O_3 pur (0%) et le composé défini $(\text{CaO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ à 74%</p> <p>Règle des moments : $m_{S1}S_1M = m_{S2}MS_2$ et $m_{S1} + m_{S2} = 625\text{g}$</p> $m_{S1} = m_T \frac{X_{S2} - X_M}{X_{S2} - X_{S1}} = 625 \frac{1 - 0,8}{1 - 0,74} = 480,8 \text{ g} = m_{(\text{CaO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ $m_{S2} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_T - m_{S1} = 144,2 \text{ g}$ |
| 12 | <p>Il faut atteindre une fraction massique inférieure à $X < 58,7\%$</p> $X = 0,587 = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + m_{\text{CaO au départ}} + m_{\text{CaO à ajouter}}}$ <p>$m_{\text{CaO à ajouter au minimum}} = 500/0,587 - 625 = 226,8 \text{ g}$</p> |
| 13 | <p>Dans 100 litres d'eau : $n_{\text{PO}_4^{3-}}$ à traiter = $m/M \times 100 = 0,031/95 \times 100 = 0,0326 \text{ mol}$</p> <p>D'après l'équation, il faut donc apporter au minimum $n_{\text{Ca}^{2+}} = 3/2 \times n_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,049 \text{ mol}$</p> <p>$m_{\text{Ca}^{2+}} \text{ à apporter au mini} = n \cdot M = 0,15 \times 40,1 = 1,963 \text{ g}$</p> <p>$m_{\text{laitier au mini}} = 1,963 \times 100 / 0,25 = 785,2 \text{ g}$</p> <p>Plusieurs méthodes possibles</p> |