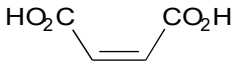
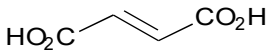
DS n°1
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE – THERMOCHIMIE

Problème n°1 : Étude de deux diastéréoisomères : acides maléique et fumarique (Centrale-Sup'Elec PC 2012)

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique ($FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Acide maléique $MalH_2$



Acide fumarique $FumH_2$

Préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui même obtenu par oxydation du benzène ou du butane), l'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit naturellement présent dans les fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.
Cette partie est consacrée à l'étude de quelques propriétés de ces deux acides carboxyliques.
Les données numériques utiles sont regroupées à la fin du sujet.

A – Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères

A.1. Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

A.2. Titrage de l'acide maléique seul
Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0{,}100$ L d'acide maléique est représentée figure 7.

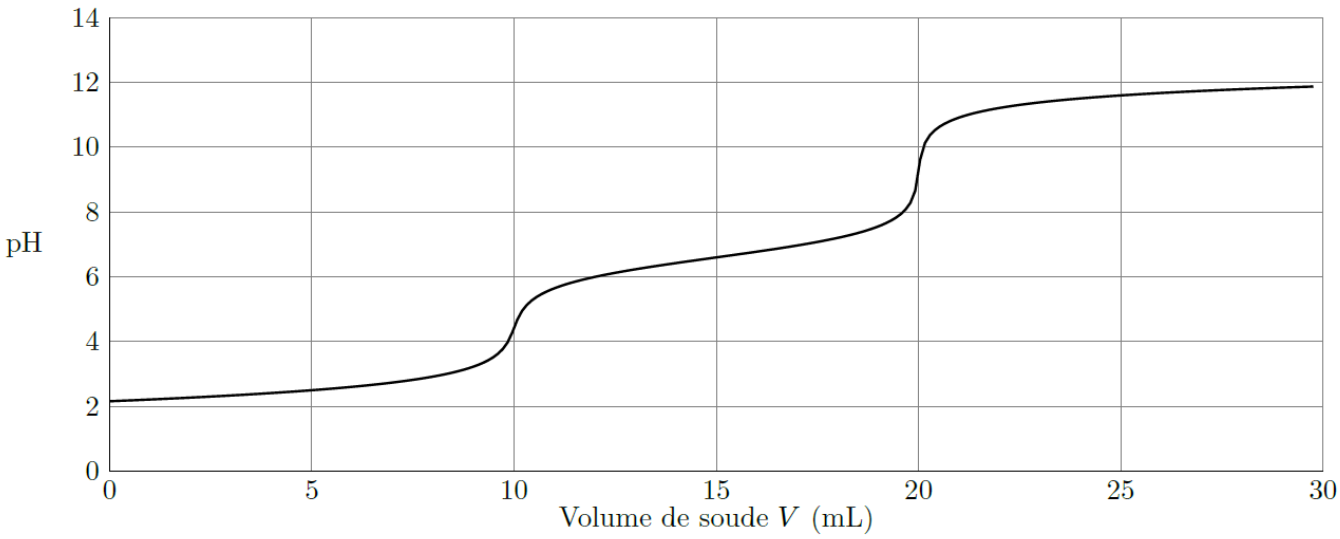


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

A.2.1. Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0.

A.2.2. Évaluer très simplement $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.

A.2.3. On donne $pK_{A1}(MalH_2/MalH^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$? Justifier.

A.3. Titrage de l'acide fumarique seul
La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée figure 8.

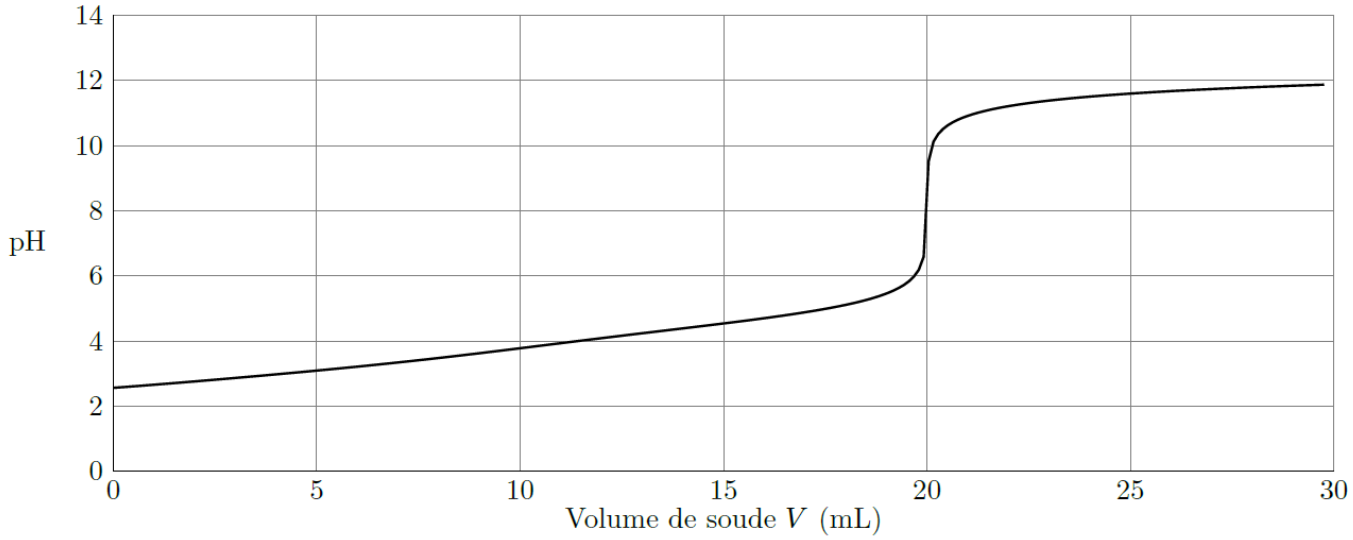


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.
Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont $pK_{A'1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$ et $pK_{A'2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5$.

A.4. Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique
La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée figure 9. La dérivée de la courbe simulée pH = f(V) est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de V'_0 = 50,0 mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire C = 0,100 mol·L^{-1}.

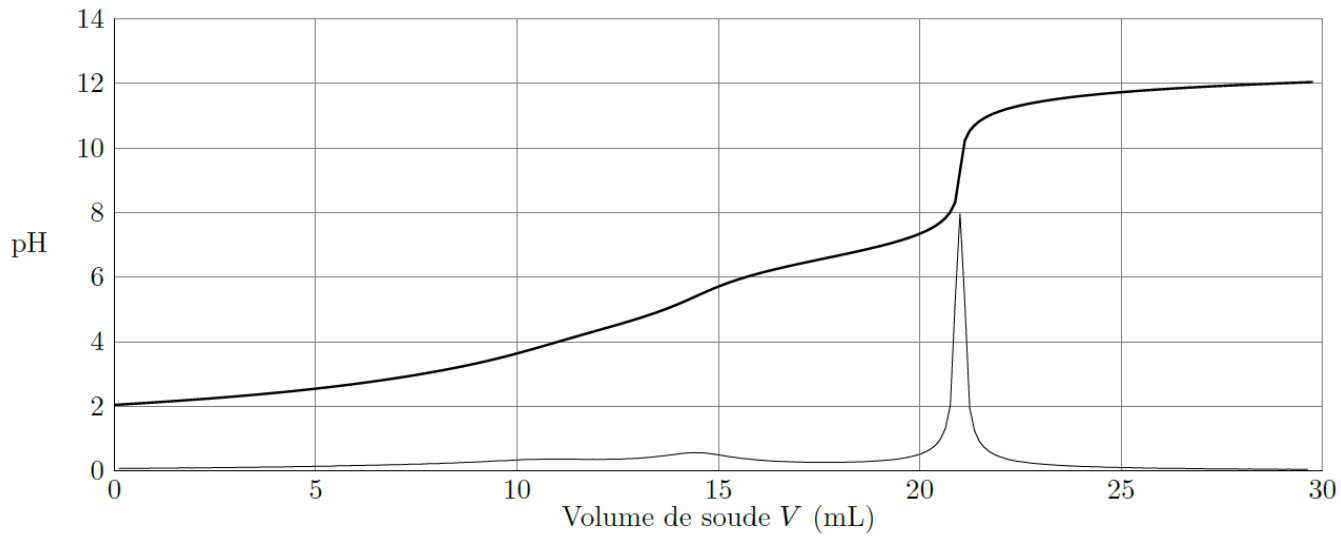


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie

A.4.1. Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.

A.4.2. Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

B – Solubilité des deux diastéréoisomères

L'objectif de cette partie est de purifier un échantillon d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau.

B.1. Rappeler très brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant. Les solubilités massiques dans l'eau de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide benzoïque sont fournies dans les données à la fin de l'énoncé. Ces solubilités seront considérées comme indépendantes de la présence éventuelles d'autres espèces dissoutes.

B.2. La dissolution de ces acides dans l'eau est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier brièvement.

B.3. Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ? Quels sont ceux qui diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique ? Permettent-ils de prévoir quel est l'acide le plus soluble ?

B.4. On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique.

B.4.1. Calculer V_{min}, le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C.

B.4.2. Avec ce volume V_{min} d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25°C. Cet acide obtenu est-il pur ?

B.4.3. Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire V_{min} ?

B.5. On envisage à présent la recristallisation dans l'eau d'un échantillon, contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique.
À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recristallisation dans le même volume V_{min} d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

C – Propriétés complexantes de l'acide maléique et de ses dérivés

C.1. Les ions maléate Mal^{2-} forment le complexe CuMal avec les ions Cu^{2+}. En revanche, le complexe analogue CuFum n'existe pas avec les ions fumarate Fum^{2-}. Proposer une justification.

C.2. Les ions Cu^+ forment des complexes à un ligand avec $MalH_2$, $MalH^-$ et Mal^{2-} avec des constantes de formation du même ordre de grandeur. Que peut-on en déduire en ce qui concerne le site de complexation du ligand avec Cu^+ ?

La corrosion bactérienne se produit quand des produits organiques libérés par des microorganismes peuvent stabiliser des états oxydés de métaux. C'est le cas avec l'acide maléique qui complexe les ions Cu^+. La corrosion du cuivre, en présence d'une solution aqueuse contenant de l'acide maléique, peut être étudiée à l'aide de microélectrodes.

C.3. Première phase : dépôt de cuivre sur une microélectrode
Une microélectrode de platine est plongée dans une solution acidifiée de sulfate de cuivre (II), de concentration molaire C = 0,37 mol·L^{-1}. Son potentiel est imposé à la valeur E = 0,15 V (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) pendant une durée Δt = 30,0 s. Pendant cet intervalle de temps, un courant d'intensité constante i = 0,84 mA est mesuré.

C.3.1. Écrire la réaction électrochimique mise en jeu à la surface de la microélectrode. Calculer la quantité de cuivre déposée au cours de cette expérience (en admettant un rendement maximal pour cette transformation).

C.3.2. La surface de la microélectrode est S = 1,25×10^{-2} cm^2. En déduire l'épaisseur e de la couche de cuivre ainsi déposée.

C.3.3. Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées. Dessiner la maille conventionnelle et calculer le rayon R de l'atome de cuivre dans cette structure en utilisant le modèle des sphères dures.

C.3.4. On admet que le cuivre se dépose en formant des couches au sein desquelles chaque atome est entouré par six autres atomes formant un hexagone régulier. Calculer la distance d entre deux couches parallèles consécutives.

C.3.5. La microélectrode ainsi recouverte se comporte-elle comme une simple surface de cuivre ou comme du cuivre massif ?

C.4. Seconde phase : anodisation du cuivre

On impose à la microélectrode recouverte de cuivre un potentiel de valeur E' = −0,03 V (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) et on la place dans une solution aqueuse contenant de l'acide maléique de concentration molaire C' = 0,255 mol·L^{-1}. Le pH de la solution est amené à 5,0 par ajout de soude, sans variation de volume, puis maintenu à cette valeur. Lorsque l'équilibre électrochimique est établi au voisinage de la microélectrode, la concentration en complexe contenant du cuivre (I) est mesurée grâce au « courant limite d'oxydation » sur une autre électrode (en platine). La valeur obtenue est égale à 4,4×10^{-5} mol·L^{-1}.

C.4.1. Déduire des conditions expérimentales la formule du complexe formé contenant du cuivre (I).

C.4.2. On suppose que la concentration en ions Cu^+ est imposée par le potentiel de Nernst (−0,03 V) de la microélectrode de cuivre. En déduire la constante de formation (β) du complexe du cuivre (I) étudié, en justifiant brièvement le calcul.

C.4.3. On trouve dans la littérature la valeur β = 10^{4,3} pour ce complexe. Proposer une justification de l'écart entre la valeur tabulée et la valeur obtenue expérimentalement.

Données numériques :

Masses molaires atomiques, en $g \cdot mol^{-1}$: Cu : 63,5 ; H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

Masse volumique du cuivre métallique : $\rho = 8,92 \times 103\ kg \cdot m^{-3}$

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

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^{4}\ C \cdot mol^{-1}$

Potentiels standard, à 298 K : $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V; $E°(Cu^{+}/Cu) = 0,52$ V

On prendra RT.ln(10)/F = 0,059 V à 298 K.

Solubilités, exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure.

	Acide maléique	Acide fumarique	Acide benzoïque
25 °C	790	7,0	2,4
100 °C	4000	100	75

Problème n°2 : Le bioéthanol (Mines-Ponts MP 2018)

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

L'épuisement des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de l'effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des biocarburants: le bioéthanol est ainsi présent à hauteur de 10% dans l'essence SP95-E10, et jusqu'à 85% dans le superethanol E85.
Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (bois, feuilles, pailles). Afin de fabriquer le biocarburant, la cellulose contenue dans ces végétaux est tout d'abord séparée de la lignine et de l'hémicellulose par cuisson acide puis par explosion à la vapeur. La cellulose, polymère de glucose, est ensuite transformée en glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute $C_6H_{12}O_{6(s)}$) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

1. Représenter la structure de Lewis de la molécule d'éthanol. Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol ?

2. Écrire l'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ($C_6H_{12}O_{6(s)}$), seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.

3. Calculer et commenter l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. On brûle complètement 3 g d'éthanol dans une bombe calorimétrique à partir de la température T_i = 298,0 K. À la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température T_f = 318,0 K. Le volume d'eau est de 1000 mL et on négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.

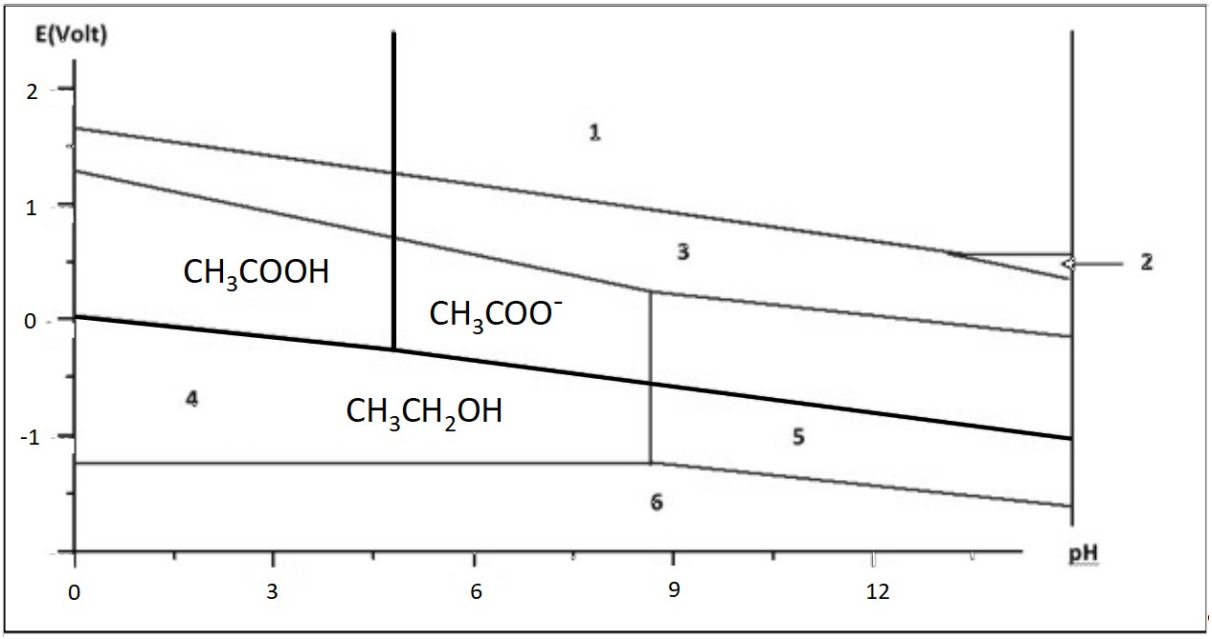
4. Écrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?

5. Calculer grâce à l'expérience de calorimétrie l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K.

6. Calculer grâce aux données fournies en annexe l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K. Conclure.

Ont été superposés ci-après les diagrammes potentiel-pH du manganèse (traits fins) et de l'éthanol (traits épais).
Conventions de tracé :

- *Concentration totale en espèce dissoute : $C = 10^{-2}$ mol.L^{-1}.*
- *On considérera qu'il y a égalité des concentrations aux frontières séparant deux espèces en solution.*



7. Associer aux différents domaines du diagramme potentiel-pH de l'élément manganèse les espèces solides Mn, MnO_2 et $Mn(OH)_2$ ainsi que les ions en solution Mn^{2+}, MnO_4^- et MnO_4^{2-}. Justifier. On précisera pour chaque espèce du manganèse son degré d'oxydation.

8. Déterminer l'équation de la frontière verticale séparant l'espèce 4 de l'espèce 5.

9. Donner (en justifiant) l'équation de la frontière verticale séparant CH_3COOH et CH_3COO^- ainsi que celle de la frontière séparant CH_3COOH et CH_3CH_2OH.

10. En utilisant le graphique, déterminer le potentiel standard du couple MnO_2/Mn^{2+}.

11. En justifiant, donner la configuration électronique de l'ion Mn^{2+}.

On souhaite doser l'éthanol contenu dans un flacon étiqueté « équivalent biocarburant ». Le protocole à suivre est le suivant.

<u>1ère étape : Extraction de l'éthanol du mélange initial</u>
Placer le biocarburant dans une ampoule à décanter, introduire 20 mL d'eau distillée, agiter et laisser décanter. Récupérer la phase aqueuse. Renouveler cette opération 2 fois. Mélanger les 3 phases aqueuses obtenues dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on obtient ainsi la solution S_1 de concentration molaire C_1 en éthanol. Cette solution contient a priori tout l'éthanol provenant du biocarburant.

<u>2ème étape : Préparation de la solution à titrer</u>
La solution S_1 étant trop concentrée, il est nécessaire de réaliser une dilution. On veut obtenir 50 mL de solution S_2 de concentration $C_2 = C_1/10$.

<u>3ème étape : Oxydation de l'éthanol</u>
Dans un erlenmeyer, introduire : précisément V_3 = 100 mL de solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}, un volume V_2 = 2,00 mL de S_2 prélevé à la pipette jaugée, environ 2 mL d'acide sulfurique concentré manipulé avec précaution. Boucher l'erlenmeyer puis le fixer dans un cristallisoir rempli d'eau chaude et laisser pendant 20 à 30 minutes.

4ème étape : Dosage de l'excès d'ions MnO_4^- dans la solution

Doser le contenu de l'erlenmeyer par une solution contenant des ions Fe^{2+} de concentration $C_4 = 2.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Noter le volume V_E versé à l'équivalence. Le titrage doit être réalisé suffisamment lentement sur la fin pour dissoudre le précipité brun de MnO_2 qui se forme pendant la réaction.

12. Décrire un protocole pour l'étape de dilution en précisant la verrerie et le matériel utilisé.

13. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'éthanol et MnO_4^- en milieu acide.

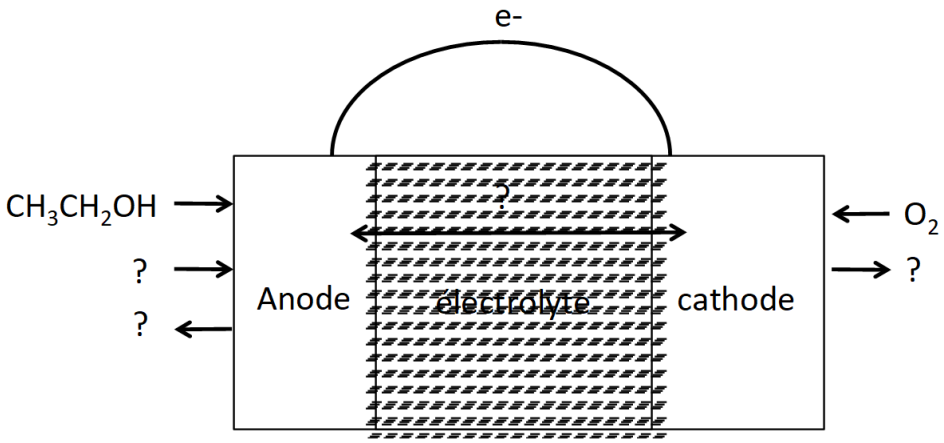
14. Écrire l'équation de la réaction de dosage entre Fe^{2+} et MnO_4^- en milieu acide.

15. Pourquoi ne dose-t-on pas directement l'éthanol par MnO_4^- ?

16. Sachant que V_E = 10,0 mL, calculer la quantité d'éthanol n_2 contenue dans la solution S_2. En déduire la concentration C_1 en éthanol de la solution S_1.

17. À l'aide du diagramme potentiel-pH, expliquer pourquoi on doit rajouter de l'acide sulfurique concentré dans le mélange pour réaliser la 3ème étape. Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions permanganate est bien possible grâce à ce diagramme ?

Moins toxique que le méthanol, le bioéthanol peut être utilisé dans des piles à combustible selon le schéma suivant:



18. Sachant que l'équation bilan est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air, reproduire et compléter le schéma de la pile en renseignant les espèces chimiques manquantes et en précisant le sens des ions dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit extérieur.

19. Commenter succinctement les avantages et inconvénients pratiques de cette pile.

20. Écrire les demi-équations à chaque électrode.

21. Calculer la tension à vide standard de la pile.

Le bioéthanol peut aussi être utilisé pour produire du dihydrogène par reformage. En général, c'est le Rhodium à l'état métallique qui est utilisé comme catalyseur.

22. Situer le Rhodium dans la classification périodique (ligne et colonne).

23. Le Rhodium métallique cristallise selon la structure cubique à face centrée. Sachant que sa masse volumique est d'environ 12,4 $g \cdot cm^{-3}$, en déduire le rayon atomique de l'élément Rh.

Données :

Numéros atomiques : Z(Mn) = 25, Z(Rh) = 45

Masses molaires :
M(Rh)= 103 $g \cdot mol^{-1}$; M(C) = 12 $g \cdot mol^{-1}$; M(O) = 16 $g \cdot mol^{-1}$; M(H) = 1,0 $g \cdot mol^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.

Constante des gaz parfaits : R= 8,3 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Constante de Faraday : F= 96500 $C \cdot mol^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : RT.ln(10)/F = 0,06

Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités calorifiques molaires standard (à 298 K) :

	$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	$S_m°$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	C_P ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
$C_2H_5OH_{(g)}$	-235	283	-
$C_2H_5OH_{(\ell)}$	-277	161	112
$O_{2(g)}$	0	205	29
$N_{2(g)}$	-	-	29
$CO_{2(g)}$	-394	214	37
$H_2O_{(g)}$	-242	189	34
$H_2O_{(\ell)}$	-286	70	75

Enthalpie standard de combustion du glucose :
$C_6H_{12}O_{6(s)} + 6\ O_{2(g)} \rightarrow 6\ CO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(g)}$ $\Delta_{comb}H° = -2816\ kJ.mol^{-1}$

$pK_S(Mn(OH)_2) = 12{,}7$ à 25°C

Constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$ à 25°C

Potentiels redox standards à pH = 0 et à 25°C :
$E°(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) = 0{,}037$ V
$E°(CO_2/CH_3CH_2OH) = -0{,}07$ V
$E°(O_2/H_2O) = 1{,}23$ V

Problème n°3 : Le phosphore dans les eaux naturelles (E3A PC 2013)

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate PO_4^{3-}. Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.

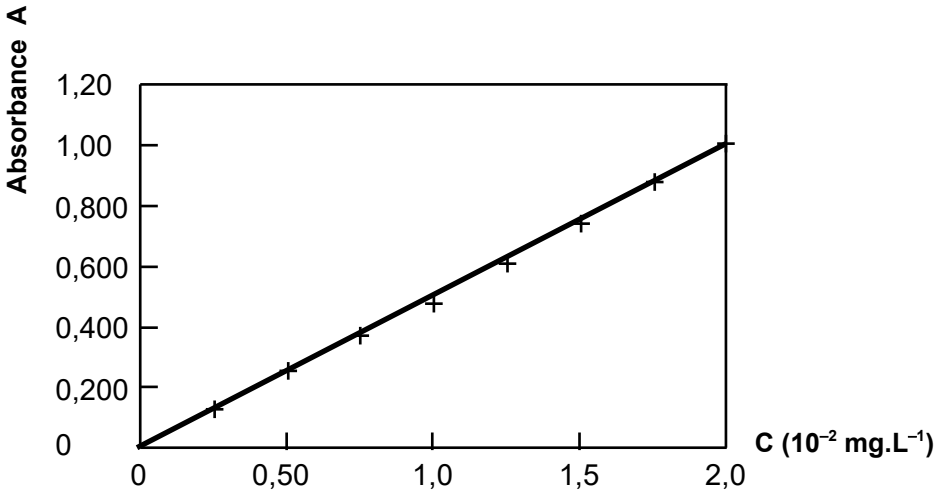
A. Dosage du phosphore dans un effluent urbain

La concentration en phosphore des effluents urbains qui contribuent à hauteur de 50-70 % de l'apport total de phosphore dans l'eau potable, peut être déterminée par spectrophotométrie.
L'une des méthodes utilise comme réactif une solution préparée en mélangeant 148 mL d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau, 12,0 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée et 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à 8 $mol.L^{-1}$. A 50,0 mL de cette solution, est ajouté 1,00 g d'acide ascorbique. Le mélange ainsi préparé sera appelé par la suite « réactif M ». Ce dernier réagit avec les ions phosphate pour conduire à un complexe de couleur bleue.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage nécessaire au dosage du phosphore dans l'effluent urbain, les solutions étalons suivantes, de concentration massique en phosphore C, ont été préparées à partir d'une solution S_0 de dihydrogénophosphate de potassium de concentration massique en phosphore $C_0 = 5{,}00.10^{-2}$ $mg.L^{-1}$:

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
Volume de la solution S_0 (mL)	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Volume d'eau (mL)	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
C (10^{-2} $mg.L^{-1}$)	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0

À chaque solution S_i sont ajoutés 2,0 mL de « réactif M ». Après 15 minutes d'attente, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 840 nm, longueur d'onde à laquelle seul le complexe bleu absorbe. Toutes les cuves utilisées ont la même longueur. La courbe d'étalonnage A = f(C) obtenue est reproduite ci-dessous :



1. Énoncer la loi de Beer-Lambert, en précisant le nom et l'unité des paramètres qui y apparaissent.

2. Expliquer comment la longueur d'onde de travail est habituellement choisie en indiquant la courbe qu'il faut tracer au préalable pour estimer expérimentalement cette longueur d'onde.

Afin de déterminer la concentration massique en phosphore d'un effluent urbain, ce dernier est dilué 500 fois, constituant ainsi une solution notée S. Cette dernière est traitée dans les mêmes conditions que les solutions étalons. L'absorbance mesurée vaut A = 0,549.

3. Déterminer la concentration massique en phosphore C_S de la solution S. (la démarche utilisée sera clairement expliquée).

4. En déduire la concentration massique en phosphore $C_{effluent}$ dans l'effluent urbain.

B. Déphosphatation chimique des effluents urbains

Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant C' = 5,0 $mg.L^{-1}$ (soit $1,6.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$) de phosphore (sous forme de H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à C'' = 1,0 $mg.L^{-1}$ (soit $3,2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$).

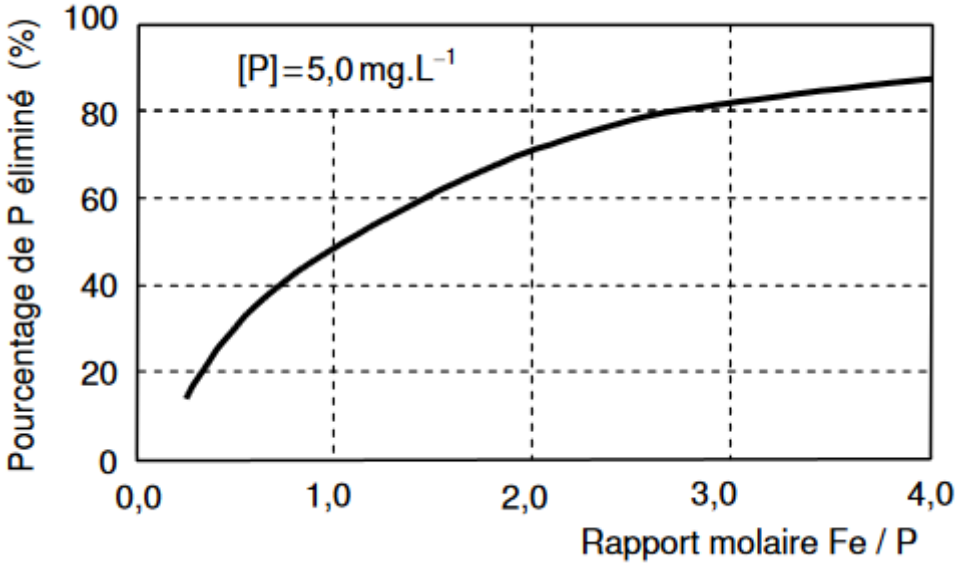
5. Tracer le diagramme de prédominance des quatre espèces acido-basiques phosphorées. En déduire l'espèce prédominante à pH = 8,5.

6. Écrire la réaction de formation du phosphate de fer $FePO_{4(s)}$ à partir de Fe^{3+} et de l'espèce phosphorée prédominante à pH = 8,5. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

7. En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à 1,0 m^3 d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à C'' = 1,0 $mg.L^{-1}$.

8. Calculer la concentration en PO_4^{3-} dans l'eau après la formation du phosphate de fer puis montrer que, dans ces conditions, $Fe(OH)_3$ précipite.

Pour déterminer la quantité de chlorure de fer (III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation de $Fe(OH)_3$ en plus de celle de $FePO_4$. Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé ci-dessous :



9. À l'aide de la courbe précédente, déterminer le rapport molaire Fe/P appliqué pour diminuer la concentration massique en phosphore de C' = 5,0 $mg.L^{-1}$ à C'' = 1,0 $mg.L^{-1}$. En déduire la masse réelle de $FeCl_3$ à utiliser pour traiter 1,0 m^3 d'effluent.

La précipitation chimique constitue un procédé simple à mettre en œuvre et ajustable en fonction des fluctuations occasionnelles de la charge en phosphore. Cependant, elle représente une surproduction de boues (sous forme de $FePO_4$ et $Fe(OH)_3$) qui n'est en général pas économiquement envisageable pour des stations d'épuration de grande capacité.

Données :

Élément	Symbole	Z	Masse atomique molaire ($g.mol^{-1}$)	Composé	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
Hydrogène	H	1	1,00	$FeCl_3$	162,3
Carbone	C	6	12,0	$Fe(OH)_3$	106,8
Azote	N	7	14,0	$FePO_4$	150,8
Oxygène	O	8	16,0	PCl_3	137,5
Phosphore	P	15	31,0		
Chlore	Cl	17	35,5		
Fer	Fe	26	55,8		

Constantes d'acidité :
H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$: $pK_{a1} = 2,1$
$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} : $pK_{a2} = 7,2$
HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} : $pK_{a3} = 12,4$

Produit de solubilité :
$FePO_4$: $pK_{S1} = 21,9$
$Fe(OH)_3$: $pK_{S2} = 38,6$