DS n°1 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE – THERMOCHIMIE

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

A1.
$MalH_2$: acide (Z)-but-2-ènedioïque
$FumH_2$: acide (E)-but-2-ènedioïque

A.2.1.
La courbe présente **deux sauts de pH**. Ceci signifie que **les deux acidités sont dosées successivement**.
$0 < V < 10$ mL : $MalH_2 + OH^- = MalH^- + H_2O$
$10 < V < 20$ mL : $MalH^- + OH^- = Mal^{2-} + H_2O$

à la 1ère équivalence : $n(MalH_2) = n(OH^-)$
$C_0.V_0 = C.V_{E1}$
$C_0 = 0{,}1\times10/100$
$C_0 = 0{,}010$ mol·L^{-1}

A.2.2.
$pH = pK_{A2}$ quand $[MalH^-] = [Mal^{2-}]$
ceci est valable à la 2ème demi-équivalence pour V = 15 mL
Par lecture graphique, pH = 6,5
$pK_{A2} = 6{,}5$

A.2.3.
On remarque qu'à la 1ère demi-équivalence, pour V = 5 mL, on n'a pas pH = 1,8.
Initialement à V = 0 mL, le pH est déjà supérieur à $pK_{A1} = 1{,}8$. **Ceci signifie qu'initialement, l'acide maléique $MalH_2$ est déjà bien dissocié en $MalH^-$.**
On ne peut pas retrouver simplement le pK_{A1} car il est trop faible.

A.3.
La courbe de suivi pH-métrique ne présente qu'**un seul saut**. Ceci signifie que l**es deux acidités de l'acide fumarique sont dosées simultanément.**
C'est cohérent avec le **faible écart des deux pK_a**, $\Delta pKa = 1{,}5 < 2$.
$0 < V < 20$ mL : $FumH_2 + OH^- = FumH^- + H_2O$ et $FumH^- + OH^- = Fum^{2-} + H_2O$

A.4.1.
On dose :
$MalH_2$: $pK_{a1} = 1{,}8$ et $pK_{a2} = 6{,}5$
$FumH_2$: $pK_{a1'} = 3{,}0$ et $pK_{a2'} = 4{,}5$
La 1ère acidité de $MalH_2$ et les deux de $FumH_2$ sont dosées simultanément (car les pK_a sont proches) entre 0 et $V_{E1} = 14{,}5$ mL.
La 2ème acidité de $MalH_2$ est dosée ensuite entre $V_{E1} = 14{,}5$ mL et $V_{E2} = 21{,}0$ mL.

à la 1ère équivalence : $n(MalH_2) + 2.n(FumH_2) = n(OH^-)$
(1) $C_M.V'_0 + 2.C_F.V'_0 = C.V_{E1}$
à la 2ème équivalence : $n(MalH_2) = n(OH^-)$
(2) $C_M.V'_0 = C.(V_{E2}-V_{E1})$

(2) donne $\mathbf{C_M = 1{,}3.10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}$
puis (1) donne $\mathbf{C_F = 8{,}0.10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}}$

A.4.2.
La détermination de V_{E1} par la méthode de la dérivée est peu précise car le saut de pH est très étalé.
En revanche, V_{E2} est précis.
Il est donc possible de déterminer C_M+C_F précisément grâce à V_{E2}, mais pour avoir les valeurs de chaque concentration, il faut V_{E1}.
Cette méthode est donc peu précise.

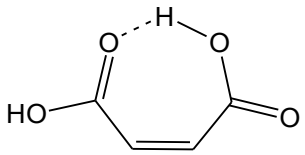
B1.
Pour réaliser une recristallisation, il faut dissoudre la totalité du mélange (solide+impureté) dans le minimum de solvant au reflux. Puis laisser refroidir la solution. La solide va alors recristalliser (puisqu'il est à saturation), les impuretés restant en solution (loin de la saturation).

B2.
$A_{(s)} = A_{(solution)}$ K
$K = [A_{(solution)}]$
On constate de la solubilité donc K augmente avec T.
D'après la loi de Van t'Hoff : $d(\ln K)/dT = \Delta_r H° /RT^2$
ln K augmente avec T, donc $d(\ln K)dT > 0$ soit $\Delta_r H° > 0$
La dissolution est endothermique.

B3.
Les interactions avec l'eau peuvent être :
- **des interactions de Van der Waals** d'autant plus forte que la molécule est polaire.
- **des liaisons H** entre la fonction acide carboxylique -COOH et l'eau

$MalH_2$ est polaire, $FumH_2$ est apolaire.
Les interactions de Van der Waals tendent à rendre $MalH_2$ plus soluble que $FumH_2$.

$MalH_2$ peut réaliser une liaison H intramoléculaire, ce qui empêche la formation de liaisons H avec l'eau.



Les liaisons H tendent à rendre $FumH_2$ plus solubles que $MalH_2$

Les deux effets s'opposent. Les interactions par liaisons H sont plus fortes mais ceci n'est p**as cohérent avec les résultats expérimentaux** ($MalH_2$ est plus soluble).
La prédiction n'est donc pas évidente.

B4.1.
On solubilise à 100°C.
pour 10,0 g de $FumH_2$, il faut $V_1 = 10/100 = 0{,}1$ L
pour 1,0 g de $MalH_2$, il faut $V_2 = 1/4000 = 2{,}5.10^{-4}$ L
$V_{min} = V_1 + V_2$
$\mathbf{V_{min} = 100\ mL}$

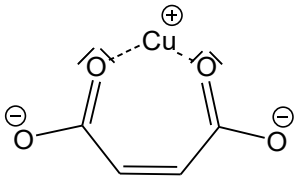
B.4.2.
à 25°C, pour $FumH_2$, s = 7 $g.L^{-1}$
avec 0,1 L, il reste 0,7 g en solution.
On récupère 9,3 g de $FumH_2$ solide sur les 10 g.

à 25°C, pour $MalH_2$, s = 790 $g.L^{-1}$
avec 0,1 L, il peut y avoir 79 g en solution. Les 1 g de $MalH_2$ restent donc en solution.
Le solide obtenu est de l'acide fumarique pur.
B.4.3.
Si on utilise un volume d'eau supérieur à V_{min}, il restera plus d'acide fumarique en solution et donc **on récupérera moins d'acide fumarique solide** (le rendement sera moins bon).

B5.
Dans V_{min}, la masse maximale d'acide benzoïque soluble à 25°C est $m = V_{min} \times s = 0,1 \times 2,4 = 0,24$ g.
Pour récupérer de l'acide fumarique pur, il faut m < 0,24 g d'acide benzoïque.

C1.
$MalH^{2-}$ de part sa configuration Z est un ligand bidenté qui permet de faire un complexe stable contrairement à Fum^{2-} pour lequel les deux sites de coordination sont éloignés et ne peuvent pas se lier simultanément au cation.

C2.
On peut en déduire que ce ne sont pas les O chargés -, ni ceux liés à H qui sont les **sites de complexation** mais **les O de C=O**.

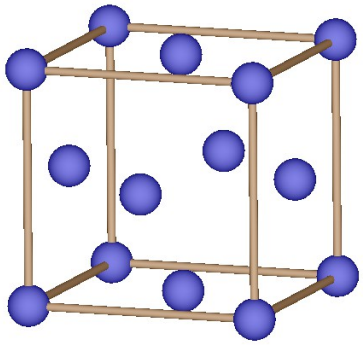


C.3.1.
Dépôt de cuivre à parti d'une solution de Cu^{2+} :
il se produit à l'électrode : $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$

$Q = i.\Delta t = 0,84.10^{-3} \times 30 = 0,0252$ C
$Q = n(e^-).F$
soit $n(e^-) = Q/F = 2,6.10^{-7}$ mol
d'après la demi-équation redox : $n(Cu) = n(e^-)/2$
$n(Cu) = 1,3.10^{-7}$ mol

C.3.2.
$m(Cu) = n(Cu).M(Cu) = 8,3.10^{-6}$ g $= 8,3.10^{-9}$ kg
$V(Cu) = m(Cu)/\rho = 9,3.10^{-13}$ m^3 $= 9,3.10^{-7}$ cm^3
$e = V(Cu)/S = 7,4.10^{-5}$ cm
e = 0,74 µm

C.3.3.
Maille cfc :



population en Cu : 4 (= 8 × 1/8 + 6 × 1/2)

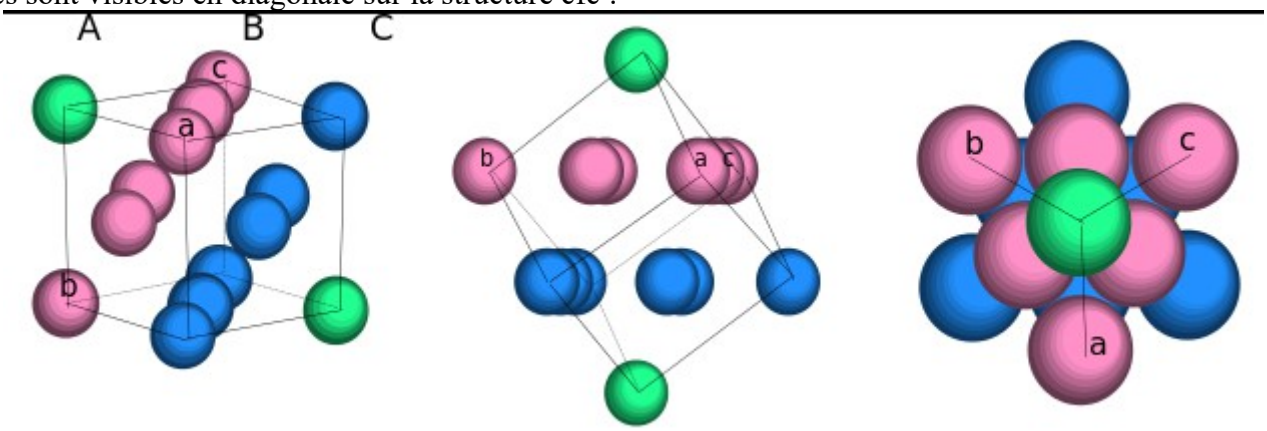
$\rho = \frac{4 \times \frac{M}{N_A}}{a^3}$, M = 63,5.10^{-3} kg·mol^{-1} ; ρ = 8920 kg·m^{-3} ; soit a = 362 pm

tangence selon la diagonale d'une face :

$4R = a\sqrt{2}$

soit **R = 127 pm**

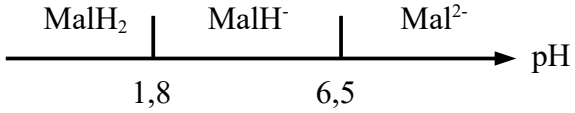
C.3.4.
Le cuivre se dépose en formation des couches compactes.
La structure cfc est un empilement de type ABCABC de ces couches compactes.
Elles sont visibles en diagonale sur la structure cfc :



Sur la diagonale du cube a√3, il y a 4 couches distantes de 3d.
3d = a√3
soit **d = 209 pm**

C.3.5.
Soit N le nombres de couches : N = e/d
N ≈ 3500, la microélectrode se comporte comme du cuivre massif car le nombre de couches est grand.

C.4.1.



à pH = 5, l'acide maléique est sous forme de MalH$^-$.
Il se forme donc le complexe CuMalH.

C.4.2.

$Cu^+ + MalH^- = CuMalH$ $\beta = [CuMalH]/([Cu^+].[MalH^-])$

on peut mesurer $[CuMalH] = 4{,}4.10^{-5}$ mol·L^{-1}

Cu^+ est imposé par E' = -0,03 V.
$Cu^+ + e^- = Cu$
$E = E°(Cu^+/Cu) + 0{,}059.\log[Cu^+]$
$[Cu^+] = 4{,}8.10^{-10}$ mol·L^{-1}

Initialement, on l'acide maléique à C' = 0,255 mol·L^{-1}. La formation du complexe à $4{,}4.10^{-5}$ mol·L^{-1} consomme très peu d'acide maléique donc $[MalH^-] = 0{,}255$ mol·L^{-1} .

On obtient $\beta = 4{,}4.10^{-5} / (4{,}8.10^{-10} \times 0{,}255)$
$\boldsymbol{\beta = 3{,}6.10^5 = 10^{5,6}}$

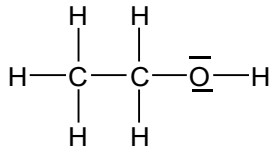
C.4.3.

L'écart peut provenir :

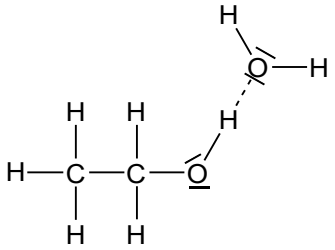
- de l'**assimilation activité = concentration pour MalH$^-$** qui est assez concentré.
- de l'**incertitude sur [Cu$^+$]** provenant de E' donné avec un seul chiffre significatif et lié par un logarithme.
- de la **formation d'autres complexes** $CuMalH_2$ ou CuMal dont on ne tient pas compte.

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

1.
éthanol :



La cohésion de l'eau liquide est assurée par des liaisons hydrogène, de même pour l'éthanol (présence du H protique de la fonction alcool).
L'eau et l'éthanol peuvet réaliser des liaisons hydrogène.



Par conséquent, l'eau et l'éthanol sont miscibles car ils peuvent réaliser des liaisons au moins aussi fortes que les liaisons qui assurent la cohésion de leur phase liquide pure.

L'essence est constituée d'hydrocarbures dans lesquels l'éthanol est miscible. Cependant, il y a toujours de l'eau présente dans les réservoirs (à cause de l'humidité...) et elle n'est pas miscible avec l'essence. L'éthanol va alors préférer aller dans la phase aqueuse plutôt que dans la phase essence rendant l'intérêt du bioéthanol, moindre.
Il faut donc veiller à éliminer toutes traces d'eau dans les réservoirs lors de l'utilisation du bioéthanol.

2.
réaction (1) $\mathbf{C_6H_{12}O_{6(s)} = 2\ C_2H_6O_{(\ell)} + 2\ CO_{2(g)}}$

3.
Par la loi de Hess :
$\Delta_rH°_{(1)} = 2\times\Delta_fH°(C_2H_6O_{(\ell)}) + 2\times\Delta_fH°(CO_{2(g)}) - \Delta_fH°(C_6H_{12}O_{6(s)})$
$\Delta_fH°(C_6H_{12}O_{6(s)})$ n'est pas dans les données.

On utilise $\Delta_{comb}H°$.
Par la loi de Hess :
$\Delta_{comb}H° = 6\times\Delta_fH°(CO_{2(g)}) + 6\times\Delta_fH°(H_2O_{(g)}) - \Delta_fH°(C_6H_{12}O_{6(s)}) - 6\times\Delta_fH°(O_{2(g)})$
on obtient : $\mathbf{\Delta_fH°(C_6H_{12}O_{6(s)}) = -1000\ kJ\cdot mol^{-1}}$

puis $\mathbf{\Delta_rH°_{(1)} = -342\ kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_rH°(1) < 0$, la réaction est donc **exothermique**.

4.
Dans les conditions de température de l'expérience, l'éthanol est liquide ainsi que l'eau produite.
réaction (2) $\mathbf{C_2H_6O_{(\ell)} + 3\ O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(\ell)}}$

La combustion du bioéthanol produit du CO_2 gaz à effet de serre. Cependant, le bioéthanol provient de la fermentation du glucose, qui a été lui-même produit par la réaction de photosynthèse à partir du CO_2 de l'air.
Le bilan CO_2 consommé / CO_2 produit est donc nul, voilà pourquoi on qualifie le bioéthanol de carburant propre.

5.
système : système chimique + eau du calorimètre
La transformation est monobare d'où Q = ΔH.
Le système dans le calorimètre subit une transformation adiabatique d'où Q = 0.
$\Delta H = 0 = \Delta H(\text{réaction}) + \Delta H_{\text{échauffement}}$

$\Delta H(\text{réaction}) = \xi.\Delta_r H°_{(2)}$
avec ξ = n(éthanol) = 3/46 = 0,0652 mol

$C_2H_6O_{(\ell)} + 3\ O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$
La combustion de n mol d'éthanol produit 2n mol de $CO_{2(g)}$ et 3n mol de $H_2O_{(\ell)}$. De plus, 3n mol de O_2 de l'air ont été consommées, ce qui implique la présence de 12n mol de $N_{2(g)}$ (air 20 % de O_2 ; 80 % de N_2).

L'énergie thermique dégagée par la réaction réchauffe les produits de la réaction et l'eau du calorimètre :
$\Delta H_{\text{échauffement}} = (2n \times C_P(CO_{2(g)}) + 3n \times C_P(H_2O_{(\ell)}) + 12n \times C_P(N_{2(g)}) \times \Delta T + 1000/18 \times C_P(H_2O_{(\ell)}) \times \Delta T$
avec n = 0,0652 mol
$\Delta H_{\text{échauffement}} = 84{,}2$ kJ

$\xi.\Delta_r H°_{(2)} + \Delta H_{\text{échauffement}} = 0$
soit $\mathbf{\Delta_r H°(2) = -1291\ kJ\cdot mol^{-1}}$

Rem : il est possible de faire l'hypothèse que l'énergie thermique dégagée par la réaction ne réchauffe que l'eau du calorimètre (l'échauffement des produits de la réaction étant négligeable à cause des quantités mises en jeu).
Dans ce cas, $\Delta H_{\text{échauffement}} = 1000/18 \times C_P(H_2O_{(\ell)}) \times \Delta T = 83{,}3$ kJ (1 % d'erreur donc approximation correcte).
On obtient $\Delta_r H°\ (2) = -1278\ kJ\cdot mol^{-1}$

6.
$C_2H_6O_{(\ell)} + 3\ O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)} + 3\ H_2O_{(\ell)}$
Par la loi de Hess, on obtient $\mathbf{\Delta_r H°_{(2)} = -1369\ kJ\cdot mol^{-1}}$

erreur relative : |1369-1291|/1369 = 0,06 soit **6 %**
Le calcul expérimental donne une **valeur acceptable**, sachant que l'**on n'a pas tenu compte de la valeur en eau du calorimètre, ni de la dépendance des capacités thermiques avec la température**.

7.
On prend no(O) = -II et no(H) = +I.

espèce	Mn	MnO_2	$Mn(OH)_2$	Mn^{2+}	MnO_4^-	MnO_4^{2-}
no(Mn)	0	+IV	+II	+II	+VII	+VI
domaine	6	3	5	4	1	2

Pour placer les espèces, le no augmente quand E augmente et les espèces de même no gagne OH^- quand pH augmente.

8.
frontière 4/5 : Mn^{2+} / $Mn(OH)_2$
$Mn(OH)_2 = Mn^{2+} + 2\ OH^-$ K_s
$K_s = [Mn^{2+}].[OH^-]^2$
à la frontière $[Mn^{2+}] = C$
$[OH^-] = (K_s/C)^{1/2} = 10^{-5,35}\ mol\cdot L^{-1}$
pOH = 5,4
soit pH = 8,7

9.
- frontière CH_3COOH/CH_3COO^-

$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
$K_a = [CH_3COO^-].[H_3O^+]/[CH_3COOH]$
à la frontière $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$
soit $K_a = [H_3O^+]$
$pH = pK_a$
pH = 4,8

- frontière CH_3COOH/CH_3CH_2OH

$CH_3COOH + 4\ H^+ + 4\ e^- = CH_3CH_2OH + H_2O$
$E = E°(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) + 0,06/4.\log([CH_3COOH].[H^+]^4/[CH_3CH_2OH])$
à la frontière $[CH_3COOH] = [CH_3CH_2OH]$
$E = E°(CH_3COOH/CH_3CH_2OH) + 0,06/4.\log([H^+]^4)$
E = 0,037 – 0,06×pH

10.
10.
frontière 3/4 : MnO_2/Mn^{2+}
$MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- = Mn^{2+} + 2\ H_2O$
$E = E°(MnO_2/Mn^{2+}) + 0,06/2.\log([H^+]^4/[Mn^{2+}])$
à la frontière $[Mn^{2+}] = C$
par lecture graphique à pH = 0 ($[H^+] = 1\ mol\cdot L^{-1}$), E = 1,30 V
soit $E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,30 – 0,06/2.\log(1/0,01)$
$E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1,24$ V

11.
La configuration électronique s'obtient en utilisant les règles de Pauli, Klechkowski et Hund.

Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.

Règle de Klechkowski : le remplissage des orbitales atomiques se fait par énergie croissante, soit par (n+ℓ) croissant, ou par n croissant pour deux mêmes valeurs de (n+ℓ).

Règle de Hund : pour des OA de même énergie, les électrons en occupent le maximum avec des spins parallèles, avant de s'apparier avec des spins antiparallèles.

On obtient alors :
Mn (Z = 25) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$

12.
Pour réaliser la dilution par 10 :
- On prélève 5 mL de la solution S_1 à l'aide d'une **pipette jaugée de 5 mL**.
- On les introduit dans une **fiole jaugée de 50 mL**.
- On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- On homogénéise.

13.
MnO_4^- est introduit en défaut, il y a donc dans le milieu CH_3CH_2OH (restant), CH_3COOH (formé) et le produit de la réduction de MnO_4^-.
Cela ne pas être MnO_2 car il ne coexiste pas avec CH_3CH_2OH d'après le diagramme E-pH en milieu acide, c'est donc Mn^{2+}.

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$ × 4
$CH_3COOH + 4\ H^+ + 4\ e^- = CH_3CH_2OH + H_2O$ × 5

$$\mathbf{4\ MnO_4^- + 5\ CH_3CH_2OH + 12\ H^+ = 4\ Mn^{2+} + 5\ CH_3COOH + 11\ H_2O}$$

14.
MnO_4^- oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+}.
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$ × 1
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ × 5

$$\mathbf{MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O}$$

15.
Une réaction de dosage doit être totale et rapide.
Or ici la réaction entre MnO_4^- et l'éthanol est lente car il faut chauffer pendant 20-30 min.

16.
Principe du dosage en retour : $n(MnO_4^-)_{introduit} = n(MnO_4^-)_{restant} + n(MnO_4^-)_{consommé}$

à l'équivalence de la réaction de dosage (4ème étape) :
$n(MnO_4^-)_{restant}/1 = n(Fe^{2+})/5$
$n(MnO_4^-)_{restant} = C_4.V_E/5 = 0{,}2\times10.10^{-3}/5 = 4{,}0.10^{-4}$ mol

$n(MnO_4^-)_{introduit} = C_3.V_3 = 0,01 \times 0,1 = 1,0.10^{-3}$ mol

donc $n(MnO_4^-)_{consommé} = 1,0.10^{-3} – 4,0.10^{-4} = 6,0.10^{-4}$ mol

d'après la réaction entre MnO_4^- et l'éthanol :
$n(MnO_4^-)_{consommé}/4 = n(\text{éthanol})/5$
$n(\text{éthanol}) = 7,5.10^{-4}$ mol

Cette quantité d'éthanol est contenu dans $V_2 = 2$ mL de S_2 (50 mL).
Donc dans S_2, il y a $n_2 = 25 \times n(\text{éthanol})$
$n_2 = 1,88.10^{-2}$ mol

$C_2 = n_2/V_2 = 1,88.10^{-2} / 50.10^{-3} = 0,375$ mol·L^{-1}.
S_1 étant 10 fois plus concentrée, **$C_1 = 3,75$ mol·L^{-1}.**

17.
Il faut se placer en milieu acide lors de l'oxydation de l'éthanol afin que MnO_4^- se réduise en Mn^{2+} et non en **$Mn(OH)_2$** et donc **éviter la formation d'un précipité.**
Rem : Le précipité peut être gênant pour la détermination de l'équivalence de la réaction de dosage.

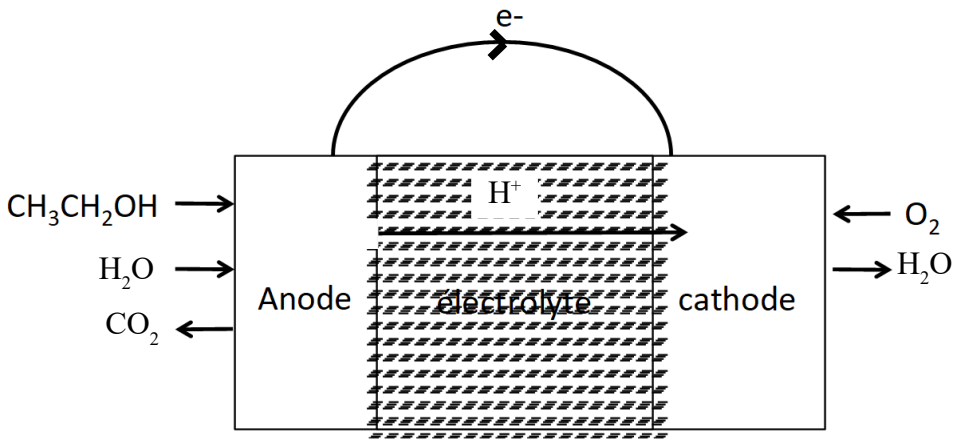
L'éthanol et les ions permangante ont des **domaines disjoints**, ils ne peuvent donc pas coexister et vont réagir quantitativement.

18.
bilan : $C_2H_6O + 3\ O_2 = 2\ CO_2 + 3\ H_2O$

à l'anode (oxydation) :
$CH_3CH_2OH + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CO_2 + 12\ H^+ + 12\ e^-$ × 1

à la cathode (réduction) :
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$ × 3

On retrouve bien le même bilan.



19.

Avantages :

- O_2 source inépuisable
- production H_2O
- absence de métaux lourds
- bilan carbone nul
- stockage de l'éthanol liquide facile (plus facile que celui de H2 dans la pile à hydrogène).

Désavantages :

- les réactions doivent être catalysées par des catalyseurs coûteux (à base de Pt)

20.

à l'anode (oxydation) :

$$\mathbf{CH_3CH_2OH + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CO_2 + 12\ H^+ + 12\ e^-}$$

à la cathode (réduction) :

$$\mathbf{O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O}$$

21.

$\Delta E° = E°(\text{cathode}) – E°(\text{anode})$

$\Delta E° = 1,23 – (-0,07)$

$\Delta E° = 1,3$ V

22.

Rh (Z = 45)

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^7$

n = 5 et configuration de valence $5s^2\ 4d^7$

Donc Rh est à la 5ème ligne et la 9ème colonne

23.

population en Rh : 4 (= 8 × 1/8 + 6 × 1/2)

$\rho = \dfrac{4 \times \dfrac{M}{N_A}}{a^3}$, $M = 103.10^{-3}$ kg·mol^{-1} ; $\rho = 12400$ kg·m^{-3} ; soit a = 381 pm

tangence selon la diagonale d'une face :

$4R = a\sqrt{2}$

soit **R = 135 pm**

Correction problème : Le phosphore dans les eaux naturelles (E3A PC 2013)

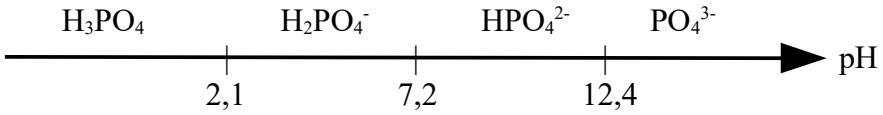
1.
loi de de Beer-Lambert : **$A = \varepsilon.c.\ell$**
A : absorbance (sans unité)
ε : coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
c : concentration de l'espèce qui absorbe ($mol.L^{-1}$)
ℓ : longueur de la cuve (cm)

2.
On trace A en fonction de λ, et on se place à **la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption**, pour avoir **la meilleure sensibilité**.

3.
On peut déterminer l'équation de la droite d'étalonnage : **$A = 0,5 \times c$ avec c en 10^{-2} $mg.L^{-1}$**.
pour la solution S : $A_S = 0,549$
d'où $C_S = 0,549 / 0,5 = 1,098.10^{-2}$ $mg.L^{-1}$
$C_S = 1,1.10^{-2}$ $mg.L^{-1}$

4.
La solution S est obtenue par dilution (500 fois) de l'effluent urbain.
$C_{effluent} = 500 \times C_S$
$C_{effluent} = 5,5$ $mg.L^{-1}$

5.
Diagramme de prédominance :
pour pH < pK_a, la forme acide prédomine
pour pH > pK_a, la forme basique prédomine



À pH = 8,5, l'espèce prédominante est HPO_4^{2-}.

6.
La réaction a lieu en milieu basique (pH maintenu à 8,5).

(1) $Fe^{3+} + HPO_4^{2-} + OH^- = FePO_{4(s)} + H_2O$ K

(2) $Fe^{3+} + PO_4^{3-} = FePO_{4(s)}$ $1/K_{S1}$
(3) $HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$ K_{a3}
(4) $OH^- + H^+ = H_2O$ $1/K_e$
on a (1) = (2) + (3) +(4) donc $K = 1/K_{S1} \times K_{a3} \times 1/K_e$
$K = 1/10^{-21,9} \times 10^{-12,4} \times 1/10^{-14}$
$K = 10^{+23,5}$
$K > 10^3$, on peut considérer la réaction totale.

7.
Tableau d'avancement (en mol, avec V = 1 m^3 = 10^3 L) :

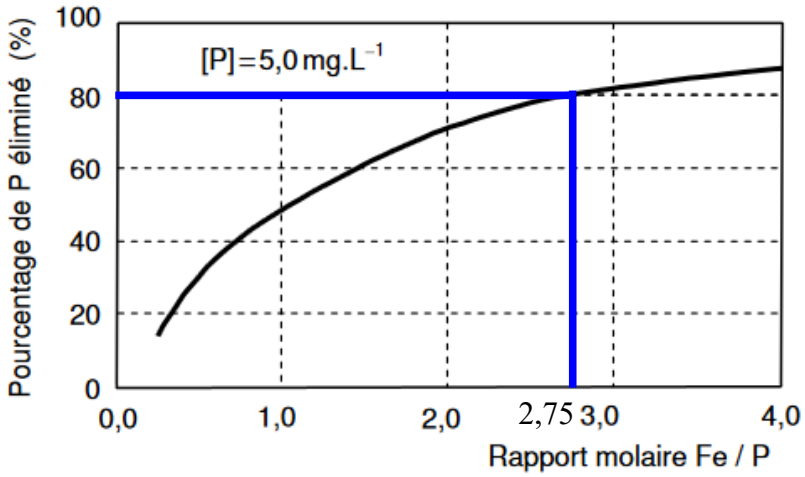
(en mol)	Fe^{3+}	+	HPO_4^{2-}	+	OH^-	=	$FePO_{4(s)}$	+	H_2O
EI	n		$1,6.10^{-4} \times 10^3$		constant		0		-
EF	n – ξ		0,16 - ξ		constant		ξ		-

On souhaite à l'état final $n(HPO_4^{2-}) = 3,2.10^{-5} \times 10^3$ mol.
$n(HPO_4^{2-}) = 3,2.10^{-2} = 0,16 - \xi$
d'où ξ = 0,16 – 3,2.10-2 = 0,128 mol
En supposant la réaction totale, n – ξ = 0.
n = 0,128 mol
Fe^{3+} provient $FeCl_3$, il faut donc ajouter 0,128 mol de $FeCl_3$.
m = n.M = 0,128 × 162,3 = 20,77 g
Il faut introduire au minimum 20,8 g de $FeCl_3$.

8.
on a $[HPO_4^{2-}] = 3,2.10^{-5}$ mol.L^{-1} et $[H^+] = 10^{-8,5}$ mol.L^{-1}

$K_{a3} = [H^+].[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]$
d'où $[PO_4^{3-}] = K_{a3}.[HPO_4^{2-}]/[H^+] = 10^{-12,4} \times 3,2.10^{-5} / 10^{-8,5} = 4,0.10^{-9}$ mol.L^{-1}

$K_{S1} = [Fe^{3+}].[PO_4^{3-}]$
d'où $[Fe^{3+}] = K_{S1} / [PO_4^{3-}] = 10^{-21,9} / 4,0.10^{-9} = 3,1.10^{-14}$ mol.L^{-1}

soit la réaction $Fe^{3+} + 3\ OH^- = Fe(OH)_3$
$[Fe^{3+}].[OH^-]^3 = 3,1.10^{-14} \times (10^{-14} / 10^{-8,5})^3 = 9,9.10^{-31} = 10^{-30}$
$[Fe^{3+}].[OH^-]^3 = 10^{-30} > K_{S2} = 10^{-38,6}$
donc $Fe(OH)_3$ précipite

9.
Pour passer de 5,0 à 1,0 mg.L^{-1}, il faut éliminer 80 % du phosphore.
Graphiquement, on détermine n(Fe)/n(P) = 2,75.
n(P) est la quantité de P à extraire, n(P)= (C'-C").V/M(P) = (5.10-3-1.10-3)×10^3 / 31= 0,129 mol
il faut n(Fe) = 0,129 × 2,75 = 0,355 mol.
Il faut ajouter 0,355 mol de fer sous forme $FeCl_3$, soit $m(FeCl_3)$ = 0,355 × 162,3 = 57,6 g.
Il faut 57,6 g de $FeCl_3$.