

DL de chimie 2 – Solutions aqueuses
A rendre le 4 octobre

1- Par définition le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la réaction de solubilisation, c'est-à-dire de la réaction ayant pour équation-bilan :



D'où : $K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{PO}_4^{3-}] [\text{NH}_4^+]$

Remarque : plus rigoureusement : $K_s = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+]}{(C^\circ)^3}$

B2 : Diagramme des domaines de prédominances des espèces acido-basiques du phosphore

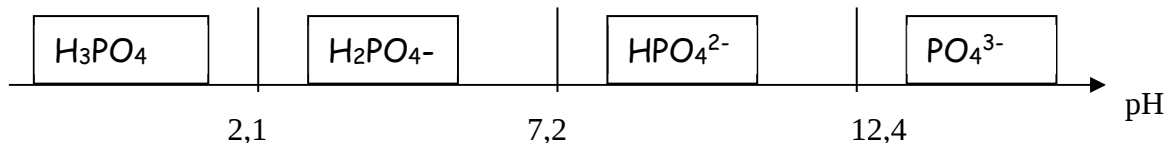


Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'azote



3. Préliminaires : *bien analyser l'expression « sous toutes ses formes solubles »* :



♦ A pH = 9,5, l'espèce phosphorée HPO_4^{2-} est largement majoritaire, on peut donc considérer que $[\text{HPO}_4^{2-}] = C_P$.

Par ailleurs, on a $K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$. On en déduit $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3}C_P}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

A.N. $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{10^{-12,4} * 4.10^{-3}}{10^{-9,5}} = 4.10^{-5,9}$ ou $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$

♦ Pour les espèces azotées, à pH = 9,5, il faut toutes les considérer. (NH_3 est prédominante sans être majoritaire)

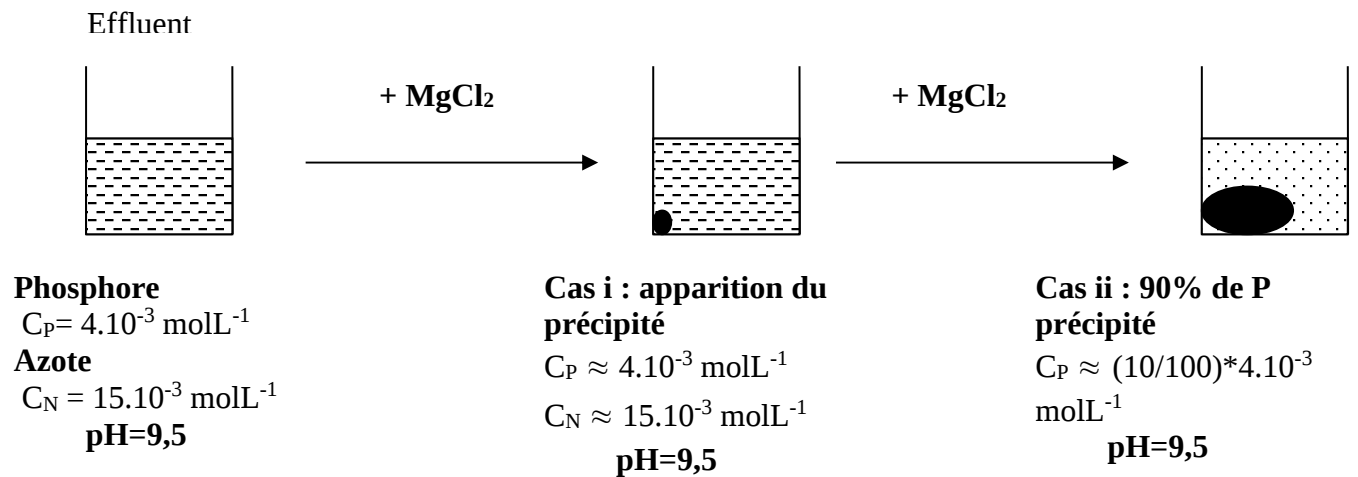
On a $C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$ et $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ d'où $C_N = [\text{NH}_4^+] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$

Soit $[\text{NH}_4^+] = \frac{C_N}{\left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)}$ et $[\text{NH}_3] = \frac{C_N}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$

A.N : $[\text{NH}_4^+] = \frac{15.10^{-3}}{\left(1 + \frac{10^{-9,2}}{10^{-9,5}} \right)} = \frac{15.10^{-3}}{(1 + 10^{0,3})} = 5,0.10^{-3}$ et $[\text{NH}_3] = \frac{15.10^{-3}}{\left(1 + \frac{10^{-9,5}}{10^{-9,2}} \right)} = \frac{15.10^{-3}}{(1 + 10^{-0,3})} = 10,0.10^{-3}$

$[\text{NH}_4^+] = 5,0.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = 10,0.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

3b- Il est conseillé de décrire d'abord les phénomènes se produisant à l'aide de schémas simples :



i) En premier lieu , pour faire apparaître le précipité il faut que la **condition de précipitation** soit vérifiée , soit $Q_r > K_s$, c'est-à-dire $[Mg^{2+}] [PO_4^{3-}] [NH_4^+] > K_s$
ou $[Mg^{2+}] > K_s / [PO_4^{3-}] [NH_4^+]$

En tout début de précipitation , on peut considérer que $[NH_4^+] \approx [NH_4^+]_{\text{effluent}} = 5,0.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et $[PO_4^{3-}] \approx [PO_4^{3-}]_{\text{effluent}} = 5,0.10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (en d'autres termes , lors de l'**apparition** du précipité , on considère comme négligeable la quantité de NH_4^+ et de PO_4^{3-} qui ont participé à sa formation) .
On en déduit $[Mg^{2+}] > 10^{-11} / (5.10^{-6} * 5.10^{-3}) = \mathbf{4,0.10^{-4} \text{ molL}^{-1}}$ ou

$$\boxed{[Mg^{2+}] > 4,0.10^{-1} \text{ molm}^{-3}}$$

Ainsi pour 5 m^3 d'effluent , il faudra une quantité d'ions Mg^{2+} vérifiant :
 $n (Mg^{2+}) = 5 * 4,0.10^{-1} \text{ mole} = 2,0 \text{ mole}$

D'autre part , $MgCl_2$ état un électrolyte fort $n (Mg^{2+}) = n (MgCl_2)$

En conclusion , il faut introduire 2 mole de $MgCl_2$, d'où une masse :
 $m(MgCl_2) = n (MgCl_2) * M (MgCl_2) = 2,0 * (24 + 2*35,5) = 2,0 * 95$

$$\boxed{\text{masse minimale de } MgCl_2 = 190 \text{ g}}$$

ii) Deuxième problème : quantité de $MgCl_2$ à introduire pour que $C_P \text{ finale} = 0,1 C_P \text{ initiale}$
Cette condition peut se traduire aussi par 90 % du phosphore initialement présent dans l'effluent se retrouve dans le précipité formé

La réaction de précipitation étant quantitative et se faisant mole à mole , il faut alors introduire au minimum autant de Mg^{2+} que de phosphore disparu . Autrement dit

$n(Mg^{2+}) = 0,90 n (P \text{ initial})$, soit pour 5 m^3 $n (Mg^{2+}) = 5 * 0,90 * 4,0.10^{-3} * 1000 = 18 \text{ mole}$

Ce qui correspond à une masse de $MgCl_2$ **$m (MgCl_2) = 18 * 95 = 1710 \text{ g}$ ou $1,71 \text{ kg}$**

En conclusion , masse totale de $MgCl_2$ à introduire

$$\boxed{m = 190 + 1710 = 1900 \text{ g} \text{ ou } 1,90 \text{ kg}}$$

Remarque : la condition imposée dans l'énoncé , s'écrit $C_{Pf} = 0,10 C_P$

Le pH étant maintenu à 9,5 , on a toujours $C_{Pf} = [HPO_4^{2-}]_f$ ainsi la condition cherchée s'écrit $[HPO_4^{2-}]_f = 0,10 [HPO_4^{2-}]_{\text{ini}}$

Enfin on a $[PO_4^{3-}]_f = \frac{K_{a3} C_{Pf}}{[H_3O^+]} = 0,1 \frac{K_{a3} C_P}{[H_3O^+]}$ soit $[PO_4^{3-}]_f = 0,10 [PO_4^{3-}]_{\text{ini}}$

Cette dernière égalité doit être justifiée et pas écrite directement . Elle n'est vérifiée que parce que le pH est maintenu constant...

Pour vérifier que l'hydroxyde de magnésium ne précipite pas, il faut vérifier que $[Mg^{2+}][HO^-]^2 < K_{s2}$, ce qui suppose de connaître la concentration en ions Mg^{2+} .

Le précipité de struvite étant présent, on a $[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+] = K_{s1}$

Compte tenu de la remarque précédente : $[PO_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$

D'autre part la formation du précipité entraîne aussi la diminution de la concentration en azote, plus précisément il disparaît autant d'azote que de phosphore.

On a alors $C'_N = C_N - (90/100)C_P = 15 \cdot 10^{-3} - 0,9 \cdot 4,0 \cdot 10^{-4} = 15 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-3} = 11,4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Et comme précédemment, le pH étant maintenu à 9,5, on obtient $[NH_4^+] = \frac{C'_N}{\left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}\right)}$

Soit $[NH_4^+] = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

On en déduit $[Mg^{2+}] = \frac{K_{s1}}{[NH_4^+][PO_4^{3-}]} = \frac{10^{-11}}{3,8 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 \cdot 10^{-7}} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Alors $[Mg^{2+}][HO^-]^2 = 5,3 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-4,5})^2 = 5,3 \cdot 10^{-12}$ et $K_{s2} = 10^{-10,4} = 4,0 \cdot 10^{-11}$

On a $[Mg^{2+}][HO^-]^2 < K_{s2}$: l'hydroxyde de magnésium ne se forme pas

B4. Pour ne pas observer la précipitation de l'hydroxyde de magnésium, il faut que

$[Mg^{2+}][HO^-]^2 < K_{s2}$ soit, avec pH = 9,5 ou $[HO^-] = 10^{-4,5}$: $[Mg^{2+}] < 10^{-1,4} \approx 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Or on a, en présence du précipité de struvite, $[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+] = K_{s1}$

Et si x désigne le pourcentage de phosphore précipité, on peut écrire

$C'_P = (1-x)C_P$ et $C'_N = C_N - xC_P$

D'où, à pH = 9,5 $[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}(1-x)C_P}{[H_3O^+]} = (1-x) \cdot 5,0 \cdot 10^{-6}$

Et $[NH_4^+] = \frac{C'_N}{\left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}\right)} = \frac{15 \cdot 10^{-3} - x \cdot 4,0 \cdot 10^{-3}}{\left(1 + \frac{10^{-9,2}}{10^{-9,5}}\right)} \approx \frac{(15-4x) \cdot 10^{-3}}{3,0}$

Soit l'équation $4,0 \cdot 10^{-2} (1-x) \cdot 5,0 \cdot 10^{-6} \cdot (15-4x) \cdot 10^{-3} / 3 = 10^{-11}$ ou $(1-x)(15-4x) = 0,15$

La résolution conduit à $x = 0,986$ soit **98,6 % de phosphore précipité**

Exercice 2 :

S'approprier – Analyser

↳ Objectif : déterminer la concentration du glucose

↳ Indication : molécule fortement colorée $\Rightarrow$ utilisation de la spectrophotométrie, plus précisément la spectrophotométrie permet de déterminer la concentration en acide 3-amino-5-nitrosalicylique

$\Rightarrow$ établir une relation entre la concentration en glucose et en acide

Nécessité de connaître l'équation bilan de la réaction entre le glucose et l'ADNS

1^{ère} possibilité : On envisage un dosage indirect

↳ le dosage de l'ADNS par spectrophotométrie est un dosage par étalonnage,

⇒ **tracer la courbe d'étalonnage** représentant les variations de l'absorbance en fonction de [ADNS]

└ on se place dans les conditions d'application de la relation de Beer-Lambert : solutions infiniment diluées d'acide ADNS : $A = \epsilon l [\text{ADNS}]$

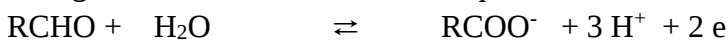
└ le coefficient ϵ dépend de la longueur d'onde : recherche de la longueur d'onde de travail

⇒ **tracer** le spectre d'absorption pour l'acide [ADNS]

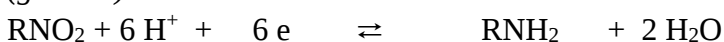
Réaliser

① Equation bilan de la réaction

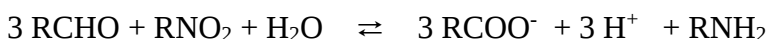
Il s'agit d'une réaction redox : son équation bilan se déduit des 2 demi équations électroniques :



(glucose)



(ADNS)



Si la réaction est quantitative et le glucose le réactif en défaut $[\text{RNH}_2] = [\text{RCHO}] / 3$

Dans la solution à doser on introduit sans variation de volume de l'acide ADNS en excès (sous forme solide)

On note S la solution obtenue

② Réaliser le **spectre d'absorption d'une solution d'ADNS** (on se place en milieu basique) : $A(\lambda)$

Pour chaque longueur d'onde il faudra faire le zéro

Sur la courbe $A(\lambda)$, repérer la longueur d'onde du maximum d'absorbance , ce sera la longueur d'onde de travail λ_{max}

③ Réaliser **la courbe d'étalonnage**

Préparer(en milieu basique) différentes solutions de concentrations variables en ADNS

Pour chacune des solutions , mesurer l'absorbance en se plaçant à $\lambda = \lambda_{\text{max}}$

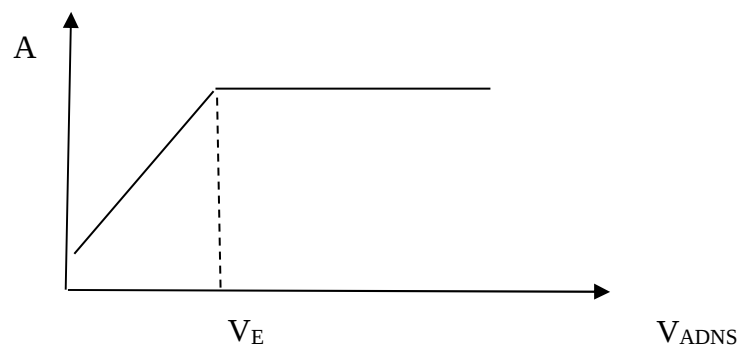
④ Mesurer l'absorbance de la solution S et reporter le point sur la courbe précédente . On en déduit la concentration en $[\text{RNH}_2]$ puis celle en glucose .

2^{ème} possibilité : On envisage un dosage volumétrique de la solution de glucose .

① On détermine la longueur d'onde de travail comme ci-dessus

② A la solution de glucose , on ajoute progressivement un volume V d'une solution d' ADNS de concentration connue et après chaque ajout on mesure l'absorbance de la solution .

On trace la courbe A en fonction de V , elle aura l'allure suivante :



Le volume V_E marque la fin de la réaction , c'est-à-dire la consommation de la totalité du glucose . On aura alors

$$n(\text{glucose}) = 3 n(\text{ADNS}) = 3 C V_E$$