

PC* 2022/ 2023

Bellevue

Devoir de chimie à rendre le 26 Septembre
Éléments de correction

Exercice 1 (extrait CCINP , PC , 2022)

Q1. Les nucléons sont au nombre de $A = 14$ et sont répartis en deux groupes :

les protons au nombre de $Z = 6$ et les neutrons au nombre de $A-Z = 8$.

Q2. La désintégration suit une cinétique d'ordre 1 : $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$

Par intégration : $N(t) = N_0 \exp(-\lambda t)$

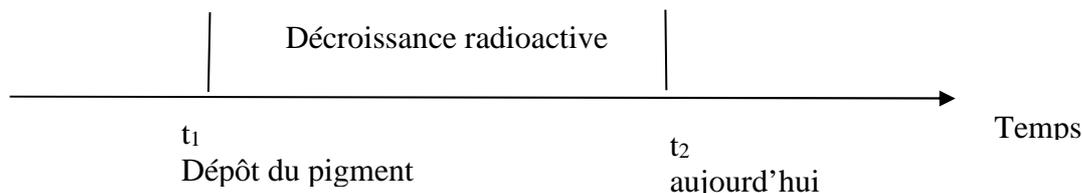
On en déduit l'expression de l'activité : $A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N(t) = \lambda N_0 \exp(-\lambda t)$, soit

$$\boxed{A(t) = A_0 \exp(-\lambda t)}$$

Q3. La période désigne la durée au bout de la quelle la population a été réduite de moitié .

Ainsi : $N(T) = N_0 / 2$ ou $N_0 \exp(-\lambda T) = N_0 / 2$: $\boxed{T = \frac{\ln 2}{\lambda}}$

Q4. La date à laquelle un pigment est déposé correspond à la mort d'un organisme vivant et donc au début de la décroissance radioactive du carbone .



L'âge de grotte s'identifie à $\Delta t = t_2 - t_1$

Par ailleurs , juste avant cette date , le carbone était en équilibre avec l'atmosphère comme aujourd'hui d'où l'hypothèse

Hypothèse : lors du dépôt du pigment l'activité du carbone est égale à celle d'aujourd'hui .

Pour l'échantillon prélevé dans la grotte :

L'activité à t_2 s'identifie $0,25 \cdot 10^{-5}$ désintégrations par minute pour $10\mu\text{g}$ ou $0,25$ désintégrations par minute pour 1 g

L'activité à t_1 s'identifie à $13,6$ désintégrations par minute pour 1 g

Or $A(t_2) = A_0 \exp(-\lambda t_2)$ et $A(t_1) = A_0 \exp(-\lambda t_1)$ d'où

$$\ln A(t_2) - \ln A(t_1) = -\lambda (t_2 - t_1) : \Delta t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A(t_2)}{A(t_1)} \right) \text{ ou } \Delta t = -\frac{T}{\ln 2} \ln \left(\frac{A(t_2)}{A(t_1)} \right)$$

$$\text{A.N. } \boxed{\Delta t = -\frac{5730}{\ln 2} \ln \left(\frac{0,25}{13,6} \right) \approx 33000 \text{ ans}}$$

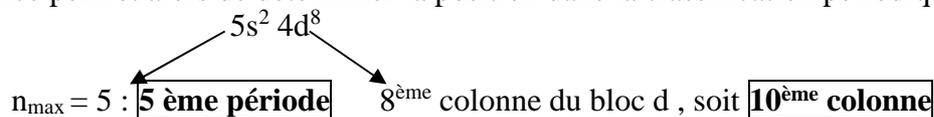
Le graphe montre que l'activité du carbone en équilibre avec l'atmosphère évolue au cours du temps : l'hypothèse sur laquelle repose le calcul précédent n'est pas validée et donc l'âge est approximatif .

Exercice 2 : (Centrale , PC , 2015)

Plusieurs approches documentaires (extrait du site de Wikipédia sur les caractéristiques du palladium, de revue et d'ouvrages spécialisés sur la formation de liaisons carbone-carbone) permettent d'évaluer les capacités des candidats à analyser, ainsi qu'à synthétiser l'information.

Q5. Dans les données fournies , on trouve le numéro atomique du palladium : $Z = 46$, on en déduit sa configuration électronique dans l'état fondamental d'après la règle de Kleschkowki : Pd : [Kr] $5s^2 4d^8$

La structure de la couche de valence permet alors de déterminer la position dans la classification périodique

**Q6. Rapport de l'épreuve :**

La position du palladium dans la classification est très souvent justifiée.

L'analyse du document extrait de Wikipédia est très souvent beaucoup trop succincte. Une analyse critique détaillée doit par exemple conduire le candidat à commenter l'absence de rigueur du vocabulaire : la notion de « groupe » est ici assez floue puisqu'elle associe à la fois des éléments situés dans la même colonne que le palladium (Ni, Pt), sur la même ligne (Ru, Rh, Pd) ou dans ni l'une, ni l'autre (Os, Ir) ! De même la notion de « couches électroniques périphériques » fait appel à la fois aux orbitales 5s et aux orbitales 4d.

La « configuration atypique du palladium » doit aussi être analysée au regard de la position du palladium dans la classification périodique qui a été déterminée dans la partie A. De même, l'analyse des « états d'oxydation usuels » qui sont données doit être menée avec rigueur, soin et méthode. Si le signe positif est parfaitement logique au regard du caractère métallique de l'élément, certaines valeurs citées le sont beaucoup moins.

Q7. En se rapportant à la maille élémentaire de la structure cristalline (cfc) , la masse volumique peut

s'exprimer selon
$$\rho_{Pd} = \frac{4 * M_{Pd}}{N_a a^3}$$

Par ailleurs , en faisant l'hypothèse d'une structure compacte (hypothèse généralement observée pour les éléments métalliques) :
$$4R_{Pd} = a\sqrt{2}$$

Application numérique : $R_{Pd} = 140 \text{ pm}$ $a = 396 \text{ pm}$ $\rho_{Pd} = 11 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$

Commentaire : Ce calcul ne permet pas de retrouver exactement la masse volumique indiquée dans les données .

Les hypothèses sur lesquelles sont basées de calcul sont à revoir : a-t-on une structure rigoureusement compacte par exemple ?

L'écart peut aussi provenir de l'approximation rayon métallique \approx rayon atomique .

Cette valeur est inférieure à celle du platine ($d = 21,5$) mais supérieure à celle du nickel ($d = 8,9$) : contrairement à ce qui est indiqué , le palladium n'est pas le moins dense de son groupe.....

Q8- Soit m la masse de H_2 pouvant être absorbée par 1 kg de palladium . A partir des informations fournies dans l'article de Wikipédia , cette masse peut s'exprimer selon

$$m = M(H_2) * n(H_2)$$

En assimilant le dihydrogène à un gaz parfait , sous la pression atmosphérique P_{atm} , on a

$$n(H_2) = \frac{P_{atm} V}{RT} = 900 \frac{P_{atm} V(Pd)}{RT} = 900 \frac{P_{atm} \rho_{Pd} m(Pd)}{RT} , \text{ en conclusion } : m = 900 \frac{P_{atm} \rho_{Pd} m(Pd)}{RT} M(H_2)$$

Application numérique

On prend comme température ambiante $t = 25^\circ C$, soit 298 K et $P_{atm} \approx P^\circ = 1 \text{ bar}$ $m = 7 \text{ g}$

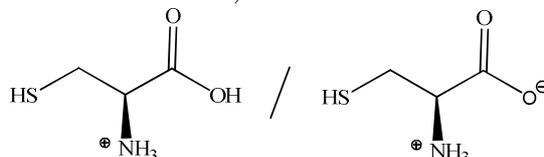
Q9. Le palladium peut être utilisé pour stocker du dihydrogène en vue de l'utiliser comme combustible dans les piles ou batteries (voiture électrique)

Exercice 3 : (X , PC , 2020)

Q10. La plus petite valeur du pKa doit être associée à la forme la plus acide , c'est-à-dire aux formes représentées dans la figure 2 .

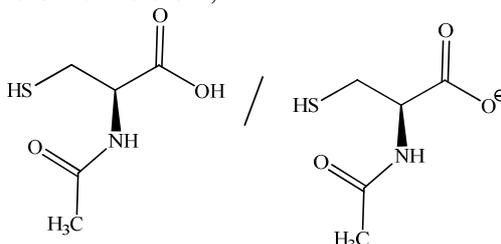
En solution aqueuse ,la forme protonée de L-cystéine présente 3 sites acides auxquels on peut associer les couples du type $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2$ et $-\text{SH} / \text{S}^-$.

pKa= 1,9 est associé au couple $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$, soit



En solution aqueuse ,la forme acétylée de L-cystéine présente 2 sites acides auxquels on peut associer les couples du type $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ et $-\text{SH} / \text{S}^-$.

pKa= 3,2 est associé au couple $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$, soit



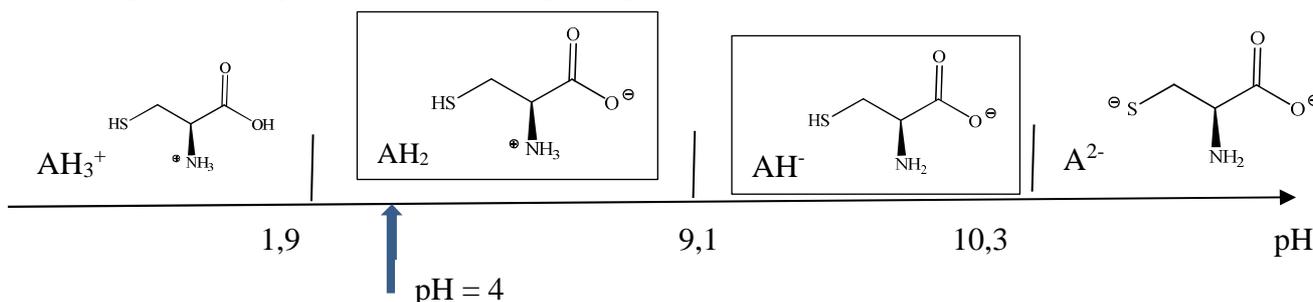
Q11. Pour un couple $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ d'un acide carboxylique , le pKa est de l'ordre de 5 .

On constate donc pour les deux formes de la cystéine une augmentation du caractère acide ; ce qui peut être interprété par une **augmentation de la polarité de la liaison O-H** due aux effets inductifs attracteurs de l'azote et/ou une meilleure stabilité de la base conjuguée , stabilité liée à la solvation.

Q12. L' effet inductif étant plus important pour $-\text{NH}_3^+$ que pour $-\text{NH}$, on retrouve une acidité plus forte pour la forme protonée .

Le groupe ionique NH_3^+ facilite aussi la solvation , d'où une base conjuguée plus stable pour le cas a .

Q13. Le diagramme de prédominance des espèces pour la L-cystéine est le suivant :



On en déduit la forme prédominante à $\text{pH} = 4$, encadrée ci-dessus .

Q14. Initialement la solution s'identifie à une solution d'acide AH_3^+ de pKa = 1,9 , c'est-à-dire un acide faible plutôt fort , c'est-à-dire un acide faible pour lequel l'avancement de la réaction de solvolysé acide ne peut pas être négligée . *Cette caractéristique est à l'origine de la première partie de la courbe ne présentant pas de point d'inflexion .*

On observe sur cette courbe un seul saut de pH autour d'un volume de 2 mL . Pour $V = 2 \text{ mL}$, on lit $\text{pH} \approx 5,5$, valeur se trouvant dans le domaine de prédominance de AH_2 .

On en déduit que pour $0 < V < 2\text{mL}$, il ne se produit que la réaction : $\boxed{\text{AH}_3^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}}$

En d'autres termes pour $0 < V < 2\text{mL}$, on dose la première acidité .

La relation à l'équivalence s'écrit alors $n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{AH}_3^+)$

Soit $1,0 \cdot 10^{-1} V_e = 1,0 \cdot 10^{-2} * 20$: on retrouve bien $V_e = 2 \text{ mL}$

Pour $V > 2 \text{ mL}$, il n'apparaît pas vraiment d'autre saut de pH . Néanmoins on observe une courbe croissante et pas une courbe pratiquement horizontale , signe que le dosage est terminé .

On peut considérer que cette partie horizontale est bien présente pour $V > 8 \text{ mL}$, on note par ailleurs que dans cette zone $\text{pH} \approx 11,5 - 12$, valeur attribuable à la solution titrante de soude , ce qui confirme la fin du dosage .

Par ailleurs on est dans le domaine de prédominance de la forme la plus basique A^{2-} :

Pour $2 < V < 8 \text{ mL}$, se produisent les deux réactions



Leurs constantes d'équilibre vérifient $K^\circ = 10^{14-9,1} = 10^{4,9}$ et $K^\circ = 10^{14-10,3} = 10^{3,7}$

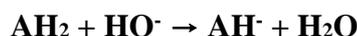
Il est probable qu'elles se produisent simultanément .

La fin de ces réactions correspond à un volume $V_f = 6 \text{ mL}$.

En conclusion , on peut distinguer 3 phases :

1ère phase : dosage de la première acidité selon $\text{AH}_3^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

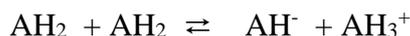
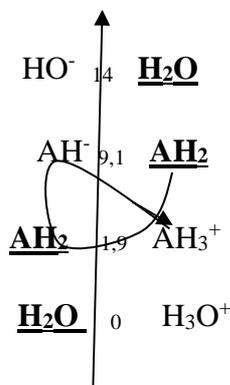
2ème phase : dosage simultané des 2 dernières acidités selon



3ème phase ; excès de HO^-

Q15. Pour $V = 2 \text{ mL}$, la solution est constituée majoritairement de l'espèce AH_2 , qui est une espèce amphotère .

Recherche de la réaction prépondérante permettant de modéliser l'évolution de cette solution



$$K^\circ = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-9,1+1,9} = 10^{-7,2}$$

La réaction déterminée n'est pas quantitative : on détermine la composition et le pH de la solution en ne considérant que cette réaction .



Init.	C_0		
Equilibre	$C_0 - 2x$	x	x

Que représente C_0 ? ... C'est la concentration de l'espèce AH_2 dans la solution contenue dans le bécher après avoir versé 2 mL de la solution de soude .

Rigoureusement $C_0 = \frac{n(\text{AH}_2)}{V_{\text{dosé}} + V_{\text{NaOH}}} = \frac{CV_{\text{dosé}}}{V_{\text{dosé}} + V_{\text{NaOH}}}$ Or $V_{\text{NaOH}} = 2,0 \text{ mL} \ll V_{\text{dosé}} 20,0 \text{ mL}$: on peut négliger la dilution et alors $C_0 = C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Il suffit ensuite de déterminer l'avancement x à l'équilibre par application de la loi d'action des masses pour déterminer la composition et le pH .

Si la valeur de pH est la seule demande , la détermination de x n'est pas nécessaire .

En ne tenant compte que de la RP , le bilan de matière à l'équilibre montre que $[AH^-] = x = [AH_3^+]$

Par ailleurs à l'équilibre $K_{a1} = \frac{[AH_2]h}{[AH_3^+]C^0}$ et $K_{a2} = \frac{[AH^-]h}{[AH_2]C^0}$ d'où $K_{a1}K_{a2} = \frac{[AH^-]h^2}{[AH_3^+]C^{02}} = \frac{h^2}{C^{02}}$

Ainsi $\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 5,5}$

Q16. La conductivité de la solution s'exprime selon $\sigma = \sum \lambda_i^0[Ai]$, la somme portant sur les ions .

Ou $V_{tot} \sigma = \sum \lambda_i^0 n(Ai)$.

En premier lieu on peut procéder à l'analyse suivante :

■ Au cours de la première phase ; les ions AH_3^+ disparaissent et des ions Na^+ sont apportés , soit

$$V_{tot} \sigma_1 = \lambda_{AH_3^0} (CV_0 - C_bV) + \lambda_{Na^0} (C_bV) = cte + C_bV (\lambda_{Na^0} - \lambda_{AH_3^0})$$

■ Au cours de la deuxième phase ; globalement les ions A^{2-} se forment et les ions Na^+ sont toujours

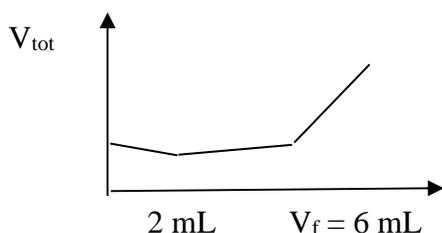
apportés : $V_{tot} \sigma_2 = cte + C_bV (\lambda_{Na^0} + \lambda_{A^{2-}})$

■ Au cours de la troisième phase , on a accumulation des ions Na^+ et HO^- :

$$V_{tot} \sigma_3 = \lambda_{Na^0} C_bV + \lambda_{HO^0} C_b (V - V_f) = cte + C_bV (\lambda_{Na^0} + \lambda_{HO^0})$$

D'autre part les conductivités molaires ioniques sont du même ordre de grandeur pour tous les ions excepté pour HO^- et H_3O^+ .

Ainsi , la conductivité de la solution présentera une variation notable pour $V > V_f$, on peut proposer l'allure



Deuxième approche : en corrélation avec le TP2 : dosage de l'acide oxalique ..

La première acidité caractérisée par $pK_a = 1,9$ est relativement forte , aussi l'avancement de la réaction de solvolysé acide n'est pas négligeable et initialement on peut compter des ions H_3O^+ comme espèces prédominantes .

Alors lors de l'ajout de soude , ces ions seront consommés en premier et on observera une forte décroissance de la conductivité en début de courbe ...comme dans le TP ...

Q17. Les deux méthodes de suivi permettent de déterminer la concentration du L-cysténium de façon assez précise .

La pH-métrie met bien en évidence le titrage de la 1^{ère} acidité .

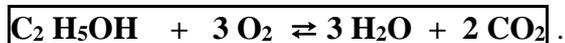
La conductimétrie mettra bien en évidence la fin du dosage , c'est-à-dire le dosage des 3 acidités .

Exercice 4 (CCP, MP, 2005)

A . L'épuration biologique des eaux

A1a-En affectant à l'oxygène un degré d'oxydation -II , on obtient do (C) = +IV.

A2a- L'équation bilan est obtenue à partir des demi réactions électroniques associées aux deux couples redox impliqués :



La constante d'équilibre de cette réaction vérifie , à 25°C :

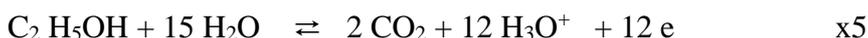
$$0,06 \log K^\circ = 12 [E^\circ(O_2 / H_2O) - E^\circ(CO_2 / C_2H_5OH)]$$

A1c- La réaction étant supposée quantitative , en se basant sur sa stoechiométrie , on a $n(O_2) = 3 n(\text{éthanol})$ On pose $n_e = n(\text{éthanol})$ et M_e la masse molaire de l'éthanol . On a $n_e = \frac{C_0 V_0}{M_e}$.**D'où l'expression de la masse de dioxygène nécessaire :** $m_{O_2} = M_{O_2} n_{O_2} = 3 \frac{C_0 V_0}{M_e} M_{O_2}$.

$$\underline{\text{A.N.}} : m_{O_2} = \frac{3 \times 25 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^3 \times 2 \times 16,000}{2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000} = 521 \text{g}.$$

Quantité d'air nécessaire : $n_a = \frac{100}{21} n_{O_2}$ d'où un volume d'air $V_a = n_a V_m = n_a \frac{RT}{P} = 3 \times \frac{C_0 V_0}{M_e} \times \frac{100}{21} \times \frac{RT}{P}$.

$$\underline{\text{A.N.}} : V_a = \frac{3 \times 25 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^3}{2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000} \times \frac{100}{21} \times \frac{8,3145 \times (20 + 273,15)}{1,01 \cdot 10^5} = 1,87 \text{m}^3. \quad \boxed{\text{volume d'air} \approx 2 \text{m}^3}$$

A2a . Dans NO_3^- , n.o. de N = +V.**A2b .** On détermine d'abord les demi réactions électroniques**Sa constante d'équilibre vérifie à 25°C**

$$0,06 \log K^\circ = 60 [E^\circ(NO_3^- / N_2) - E^\circ(CO_2 / C_2H_5OH)]$$

A2c-En se référant à la stoechiométrie de la réaction $n_e = \frac{5}{12} n_n$ avec $n_n = \frac{V_0 C_1}{M_n}$.d'où une masse minimale $m_e = n_e M_e = \frac{5}{12} \times \frac{V_0 C_1}{M_n} \times M_e$.

$$\underline{\text{A.N.}} : m_e = \frac{5}{12} \times \frac{10 \cdot 10^3 \times 100 \cdot 10^{-3}}{14,007 + 3 \times 16,000} \times (2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000) = 310 \text{g}.$$

B1- 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 : $K_s = [Mg^{2+}] [PO_4^{3-}] [NH_4^+]$ Remarque : plus rigoureusement : $K_s = \frac{[Mg^{2+}][PO_4^{3-}][NH_4^+]}{(C^\circ)^3}$

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

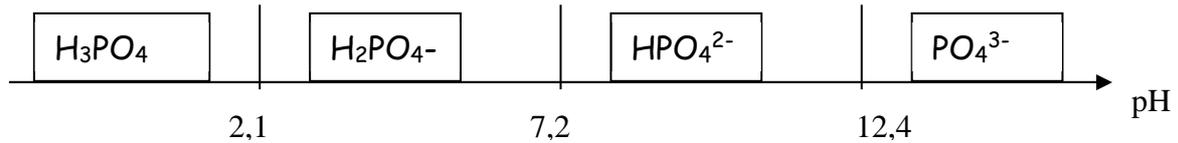
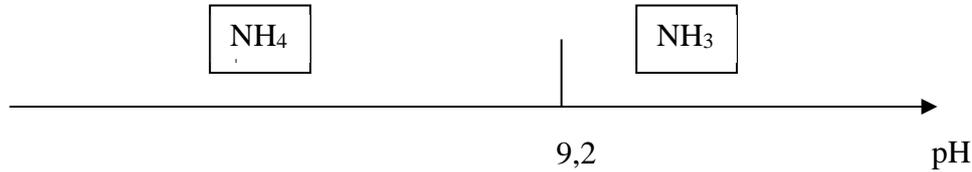


Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'azote



B3. Préliminaires : $C_N = C_N = [NH_4^+] + [NH_3]$

$$C_P = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

♦ A pH = 9,5, l'espèce phosphorée HPO_4^{2-} est largement majoritaire, on peut donc considérer que

$$[HPO_4^{2-}] = C_P. \text{ Par ailleurs, on a } K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}. \text{ On en déduit } [PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}C_P}{[H_3O^+]}$$

$$\underline{\text{A.N.}} [PO_4^{3-}] = \frac{10^{-12,4} * 4.10^{-3}}{10^{-9,5}} = 4.10^{-5,9} \quad \text{ou} \quad \boxed{[PO_4^{3-}] = 5,0 .10^{-6} \text{ molL}^{-1}}$$

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

$$\text{On a } C_N = [NH_4^+] + [NH_3] \text{ et } K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \text{ d'où } C_N = [NH_4^+] \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} \right)$$

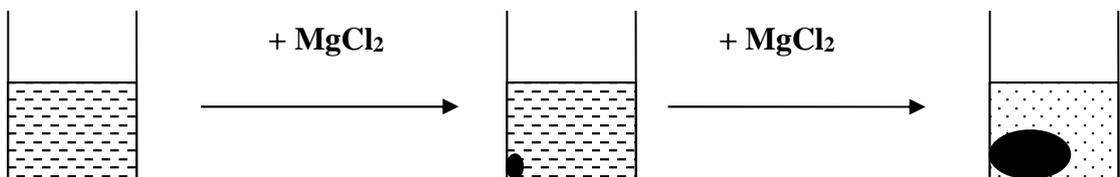
$$\text{Soit } [NH_4^+] = \frac{C_N}{\left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} \right)} \text{ et } [NH_3] = \frac{C_N}{\left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} \right)}$$

$$\text{A.N. : } [NH_4^+] = \frac{15.10^{-3}}{\left(1 + \frac{10^{-9,2}}{10^{-9,5}} \right)} = \frac{15.10^{-3}}{(1+10^{0,3})} = 5,0.10^{-3} \text{ et } [NH_3] = \frac{15.10^{-3}}{\left(1 + \frac{10^{-9,5}}{10^{-9,2}} \right)} = \frac{15.10^{-3}}{(1+10^{-0,3})} = 10,0.10^{-3}$$

$$\boxed{[NH_4^+] = 5,0.10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ et } [NH_3] = 10,0.10^{-3} \text{ molL}^{-1}}$$

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

Effluent



Phosphore

$$C_P = 4.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

Azote

$$C_N = 15.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

pH=9,5

Cas i : apparition du précipité

$$C_P \approx 4.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

$$C_N \approx 15.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

pH=9,5

Cas ii : 90% de P précipité

$$C_P \approx (10/100) * 4.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

pH=9,5

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 $[NH_4^+] \approx [NH_4^+]_{\text{effluent}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et
 $[PO_4^{3-}] \approx [PO_4^{3-}]_{\text{effluent}} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (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 $[Mg^{2+}] > 10^{-11} / (5 \cdot 10^{-6} * 5 \cdot 10^{-3}) = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ou

$$\boxed{[Mg^{2+}] > 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ molm}^{-3}}$$

Ainsi pour 5 m^3 d'effluent , il faudra une quantité d'ions Mg^{2+} vérifiant : $n(Mg^{2+}) = 5 * 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$
 $= 2,0 \text{ mole}$

Enfin $n(Mg^{2+}) = n(MgCl_2)$: il faut introduire 2 mole de $MgCl_2$, ce qui correspond à 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 finale = 0,1 C_P 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 $n(Mg^{2+}) = 5 * 0,90 * 4,0 \cdot 10^{-3} * 1000 = 18 \text{ mole}$

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

En conclusion , masse totale de $MgCl_2$ à introduire

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

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 $[Mg^{2+}] [PO_4^{3-}] [NH_4^+] = K_{s1}$

Par ailleurs , on a $C'_P = 0,1 C_P = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ et puisque le pH est maintenu à 9,5 :

$C'_P \approx [HPO_4^{2-}]$ soit $[HPO_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ et on a toujours $[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3} C'_P}{[H_3O^+]}$ soit

$$\boxed{[PO_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}}$$

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

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

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

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

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

Alors $[Mg^{2+}][HO^-]^2 = 5,3 \cdot 10^{-3} * (10^{-4,5})^2 = 5,3 \cdot 10^{-12}$ 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 $pH = 9,5$ $[PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3}(1-x)C_P}{[H_3O^+]} = (1-x) * 5,0 \cdot 10^{-6}$

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

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

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