

	EXERCICE A : Traitement des composés organiques par oxydation microbienne
A-1	$PO_2 = 0,2 \text{ (bar)} = K_H(O_2) \cdot XO_2 \Rightarrow XO_2 = 0,2 / 4,44 \cdot 10^4 = 4,50 \cdot 10^{-6}$ 1 L d'eau contient $1000 / 18 = 55,5$ moles de H_2O et n moles de O_2 avec $XO_2 = n/(n+55,5)$ D'où on tire $n = (55,5 XO_2) / (1 - XO_2) = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$ Compter juste si $n O_2$ est négligé devant n eau Si tout le raisonnement est juste mais erreur sur PO_2 , compter 1 pt
A-2	a) Selon nos conventions de signe, le pôle + d'une batterie est celui qui subit la réduction. C'est donc ici le couple $O_2/H_2O \Rightarrow E_A > E_B$ b) NO du C passe de 0 à +4 \Rightarrow 4 moles de e^- libérées par mole de C oxydée $CH_2O_{(aq)} + H_2O \rightarrow CO_{2(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$ NO de O passe de 0 à -2 \Rightarrow 1 mole de O_2 doit être réduite pour consommer 4 e^- $O_{2(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$
A-3	a) Lois de Nernst : $E_A = E_A^0 + \frac{RT}{4F} \ln [O_{2(aq)}] [H^+_{(aq)}]^4$ $E_B = E_B^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[CO_{2(aq)}] [H^+_{(aq)}]^4}{[CH_2O_{(aq)}]}$ b) $E_A = E_A^0 + \frac{RT}{4F} \ln [O_2] [H^+]^4 = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log [0,25 \cdot 10^{-3}] [10^{-7}]^4$ $\Rightarrow E_A = 0,76 \text{ V}$ On a : $\varepsilon_1 = E_A - E_B = 0,76 - (-0,47) = 1,23 \text{ V}$: $\varepsilon_1 = 1,23 \text{ V}$ $\Delta_r G_{298} = -nF\varepsilon_1 = -4 \cdot 96500 \cdot 1,23 = -474\,780 \text{ J}$ c) $\Delta_r G_{298} < 0$ à 298K sous P atmosphérique \Rightarrow La réaction (1) est thermodynamiquement possible dans le sens direct dans les conditions considérées
A-4	a) Les composés organiques étant progressivement oxydés en CO_2 en cours de traitement, $[C_6H_{12}O_6]$ baisse et $[CO_2]$ augmente. Avec $[H^+]$ constant, le rapport $\frac{[CO_{2(aq)}] [H^+_{(aq)}]^4}{[CH_2O_{(aq)}]}$ devrait augmenter et donc E_B également. E_A restera en revanche constant puisque $[H^+]$ et $[O_2]$ sont constantes. Donc $\varepsilon_1 (=E_A - E_B)$ devrait diminuer. b) $E_{B(début)} = -0,47 \text{ V} = E_B^0 + \frac{0,06}{4} \log [CO_2] [H^+]^4 - \frac{0,06}{4} \log [CH_2O] \quad (début)$ $E_{B(fin)} = E_B^0 + \frac{0,06}{4} \log [CO_{2(aq)}] [H^+_{(aq)}]^4 - \frac{0,06}{4} \log 0,01 [CH_2O] \quad (début)$ D'où on tire $E_{B(fin)} = -0,47 + \frac{0,06}{4} \log 100 = -0,44 \text{ V} \Rightarrow E_B$ augmente bien mais très peu $\varepsilon_{1(fin)} = E_{A(fin)} - E_{B(fin)} = E_A - E_{B(fin)} = 0,76 + 0,44 = 1,20 \text{ V} \Rightarrow \varepsilon_1$ diminue bien mais très peu
	EXERCICE B : Traitement du phosphore par apport de $FeCl_3$
B-1	Solubilité = quantité maximale qui peut se dissoudre dans un litre d'eau. $FeCl_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3Cl^-$ $K_s = a_{Fe^{3+}} \times a_{Cl^-}^3 = 27s^4$ avec $s = \text{nb de moles dissoutes dans un litre}$ Or $s = \frac{920}{55,8 + 3 \times 35,5} = 5,67 \text{ mol.L}^{-1}$ D'où $K_s = 27 \times 5,67^4 = 2,79 \cdot 10^4$ $K_s > 10^4$, ce qui permet de vérifier que le chlorure ferrique est très soluble dans l'eau.
B-2	a) On doit précipiter : $31,0 - 0,1 = 30,9 \text{ mg.L}^{-1}$ de PO_4^{3-} . Soit $n_{PO_4^{3-} \text{ à précipiter/L}} = \frac{30,9 \cdot 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ Soit pour 100 L d'eau à traiter : $n_{PO_4^{3-} \text{ à précipiter}} = 0,0325 \text{ mol}$

b) A l'équilibre (2), on a :

$$K_{T,r2}^0 = \frac{C_0^2}{[Fe^{3+}]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}} \text{ avec } C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{avec } [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'où } [Fe^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{1}{K_{T,r2}^0 [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}} = \frac{1}{7,94 \cdot 10^{21} \times 1,05 \cdot 10^{-6}} = 1,20 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

A l'équilibre, le fer est présent sous la forme $Fe^{3+}_{(aq)}$ et $FePO_{4(s)}$. Le nb de moles de fer à ajouter est donc : $n_{Fe^{3+} \text{ à ajouter/L}} = n_{Fe^{3+}} + n_{FePO_4} = 1,2 \cdot 10^{-16} + 3,25 \cdot 10^{-4} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Soit pour traiter 100 L, il faut :

$$m_{FeCl_3 \text{ à ajouter}} = 3,25 \cdot 10^{-4} \times 100 \times (55,8 + 3 \times 35,5) = 5,27 \text{ g}$$

B-3

$$\text{Expression littérale de la constante : } K_{T,r3}^0 = \frac{P_{CO_2 \text{ éq}}^3}{[Fe^{3+}]_{\text{éq}} [HCO_3^-]_{\text{éq}}^3} \times \frac{C_0^4}{P_0^3}$$

B-4

Selon le principe de Le Chatelier :

Si $[HCO_3^-]$ augmente, alors l'équilibre (3) est déplacé dans le sens direct.

Si P_{CO_2} augmente, alors l'équilibre (3) est déplacé dans le sens indirect.

B-5

Elle ne sera plus suffisante car une partie du Fe^{3+} introduit réagit avec HCO_3^- .

B-6

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).

Comptez alors 5,25 pt pour la masse de $FeCl_3$ (14,7g) et 0,75 pt pour 100% de précipitation

a) Tableau avancement équilibre 2 :

en mol / L	Fe^{3+}	PO_4^{3-}	$FePO_4$
t = 0	X_{init}	$[PO_4^{3-}]_{\text{init}}$	0
à l'équilibre	$X_{\text{init}} - X_1 - X_2$	$[PO_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1 = [PO_4^{3-}]_{\text{fin}}$	(X_1)

Tableau avancement équilibre 3 :

en mol / L	Fe^{3+}	$3HCO_3^-$	$Fe(OH)_3$	$3CO_2$
t = 0	X_{init}	$[HCO_3^-]_{\text{init}}$	0	P_{CO_2}
à l'équilibre	$X_{\text{init}} - X_1 - X_2$	$[HCO_3^-]_{\text{init}} - 3X_2$	(X_2)	P_{CO_2}

$$\text{b) } K_{T,r2}^0 = \frac{1}{(X_{\text{init}} - X_1 - X_2) \times ([PO_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1)}$$

$$K_{T,r3}^0 = \frac{P_{CO_2}^3}{([HCO_3^-]_{\text{init}} - 3X_2)^3 \times (X_{\text{init}} - X_1 - X_2)}$$

c) Avec les différentes informations, il est possible de calculer X_1 et X_2 en exprimant X_{init} en fonction de X_1 et X_2 .

$$K_{T,r2}^0 = \frac{1}{(X_{\text{init}} - X_1 - X_2) \times ([PO_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1)} \Rightarrow (X_{\text{init}} - X_1 - X_2) = \frac{1}{K_{T,r2}^0 \times ([PO_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1)}$$

$$\Rightarrow X_{\text{init}} = \frac{1}{K_{T,r2}^0 \times ([PO_4^{3-}]_{\text{init}} - X_1)} + X_1 + X_2$$

Application numérique :

$$X_1 = n_{PO_4^{3-} \text{ à précipiter}} = \frac{(31 - 0,1) \times 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

	$\left[\text{PO}_4^{3-} \right]_{\text{init}} = \frac{31 \times 10^{-3}}{31 + 4 \times 16} = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } K_{T,r2}^0 = 7,94 \times 10^{21} \text{ (donné)}$ $\text{D'où } X_{\text{init}} = \frac{1}{7,94 \cdot 10^{21} \times (3,26 \cdot 10^{-4} - 3,25 \cdot 10^{-4})} + 3,25 \cdot 10^{-4} + 5,81 \cdot 10^{-4} = 9,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{Et : } m_{\text{FeCl}_3} = X_{\text{init}} \times \bar{M}_{\text{FeCl}_3} \times V = 9,06 \cdot 10^{-4} \times (55,8 + 3 \times 35,5) \times 100 = \mathbf{14,7 \text{ g}}$ $\text{d) } \%_{\text{Fer précipité}} = \frac{n_{\text{FePO}_4} + n_{\text{Fe(OH)}_3}}{n_{\text{Fe total}}} \times 100 = \frac{X_1 + X_2}{X_{\text{init}}} \times 100$ $\%_{\text{Fer précipité}} = \frac{3,25 \cdot 10^{-4} + 5,81 \cdot 10^{-4}}{9,06 \cdot 10^{-4}} \times 100 \approx 100 \%$ <p>Compte-tenu des valeurs très élevées de $K_{T,r2}^0$ et $K_{T,r3}^0$, on pouvait prévoir que les 2 équilibres de précipitation seraient très déplacés dans le sens direct.</p>
--	---

EXERCICE C : Récupération de la pollution azotée et production d'engrais	
1	Dans une mole de NH_4NO_3 , il y a 2 azotes, soit %massique en N = $\frac{2 \times 14}{28 + 3 \times 16 + 4} \times 100 = 35 \%$
2	$\Delta_{r4} H_{298}^0 = -364,8 + 134,2 + 46,2 = -184,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ réaction exothermique $\Delta_{r4} S_{298}^0 = 130 - 264,8 + 192,5 = -327,3 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta_{r4} G_{298}^0 < 0$ car le désordre du système diminue au cours de la réaction, avec la diminution du nombre de mol et le passage de l'état gazeux à l'état solide.
3	<p>Si $P_{\text{tot}} = 3 \text{ bar}$, alors $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HNO}_3} = 1,5 \text{ bar}$. Pour que le composé i soit gazeux, il faut que $P_i < P_i^*$,</p> <p>soit $-\frac{A}{T} + B > \ln 1,5$ ou $T > \frac{A}{B - \ln 1,5}$</p> <p>A.N. pour NH_3, $T_1 > 246 \text{ K}$, soit -27°C et pour HNO_3, $T_1 > 369 \text{ K}$, soit 96°C.</p> <p>Il faut donc opérer à une température plus élevée que 96°C</p>
4	$\Delta_{r4} G_{T_1}^0 = \Delta_{r4} H_{298}^0 - T_1 \Delta_{r4} S_{298}^0 = -63,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <p>Et $\Delta_{r4} G_{T_1}^0 = -RT_1 \ln K_{T_1}^0$, ce qui donne : $K_{T_1}^0 = \exp\left(\frac{63630}{8,314 \times 369}\right) = 1,02 \cdot 10^9$</p> <p>Pour qu'il y ait formation de NH_4NO_3, il faut que $\Delta_{r4} G_{T_1} < 0$, soit $K_{T_1}^0 > Q$.</p> <p>Si $P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HNO}_3} = P_{\text{mini}}$, on obtient $P_{\text{mini}} > \sqrt{\frac{1}{1,02 \cdot 10^9}} = 3,13 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$</p> <p>Ce résultat donne une pression totale minimale de $6,26 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$, ce qui est bien compatible avec la pression envisagée à la question 3.</p>

EXERCICE D : Traitement d'un effluent industriel – récupération de l'acétone	
1	<p>3 hypothèses</p> $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(V_{\text{gaz}} - V_{\text{liq}})} \rightarrow \text{L'intégration donne } \ln P^* = -\frac{\alpha}{T} + \beta$ <p>L'utilisation des 2 pressions de vapeur saturante pour l'acétone donne :</p> $\begin{cases} \ln 0,245 = -\frac{\alpha}{293} + \beta \\ \ln 0,805 = -\frac{\alpha}{323} + \beta \end{cases}, \text{ soit } \begin{cases} \alpha = 3753 \\ \beta = 11,40 \end{cases} \text{ On retient ainsi } \ln P_{\text{acétone}}^* = -\frac{3753}{T} + 11,40$

2	<p>A l'ébullition, la variance donne : $v = N + n - \varphi = 2 + 1 - 2 = 1$.</p> <p>Si on fixe la température d'ébullition, la composition est fixée. Ainsi, 2 températures différentes impliquent 2 compositions différentes.</p> <p>ACCEPTER AUSSI :</p> <p>Pour une solution idéale, le diagramme est composé d'un seul fuseau. A chaque composition correspond une seule température d'ébullition. Ainsi, 2 températures différentes impliquent 2 compositions différentes.</p>
3	<p>Avec la loi de Raoult sur les solutions idéales, on montre que :</p> $x_B = \frac{P - P_A^*}{P_B^* - P_A^*} \text{ et } y_B = x_B \frac{P_B^*}{P}$
4	<p>On obtient :</p> <p>A 70 °C = 343 K $\Rightarrow P_A^* = 0,308$ bar et $P_B^* = 1,58$ bar, soit $x_B = 0,544$ et $y_B = 0,860$</p> <p>A 90 °C = 363 K $\Rightarrow P_A^* = 0,696$ bar et $P_B^* = 2,89$ bar, soit $x_B = 0,139$ et $y_B = 0,400$</p>
5	<p>On calcule de plus, sous 1 bar, $T_{éb_A} = 372,6$ K et $T_{éb_B} = 329$ K</p>
6	<p>20 L d'eau pèse 20 kg, ce qui donne $n_A = 1111$ mol et 20 L d'acétone pèse 15,72 kg, ce qui donne $n_B = 271$ mol. Ainsi, pour ce mélange, la fraction molaire est de $x_B = \frac{271}{271 + 1111} = 0,196$ tandis que la fraction massique est de $X_B = \frac{15,72}{15,72 + 20} = 0,440$</p>
7	<p>Sur le diagramme d'équilibre, on lit que la température d'ébullition d'un tel mélange est de 360 K, soit 87 °C.</p> <p>L'hypothèse n'est pas vérifiée.</p>