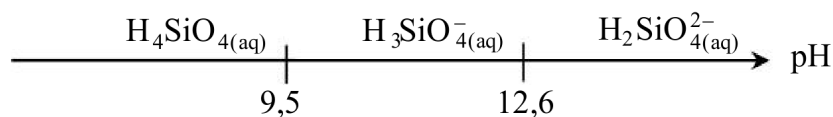


TD 9 — Corrigé

1 Entraînement — Application du cours

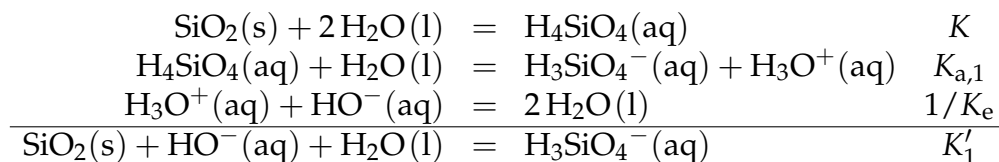
1.1 Propriétés acido-basiques de la silice

1. On donne le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la silice dissoute :



2. D'après le diagramme de prédominance tracé à la question précédente, la forme $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ prédomine dans les eaux naturelles, dont le pH est inférieur à 9,5.

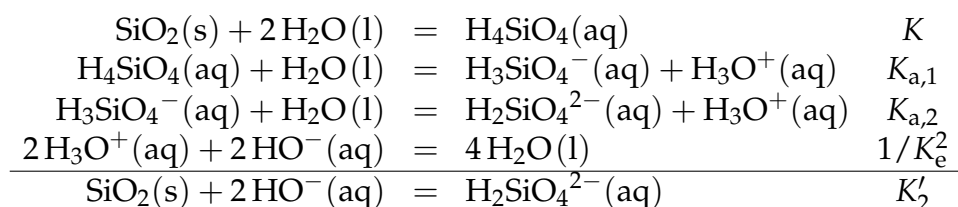
3. Pour une eau dont le pH est compris entre 10 et 12, la forme dissoute de la silice qui prédomine est l'espèce $\text{H}_3\text{SiO}_4^-(\text{aq})$. L'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique est l'équation (1) obtenue ci-dessous :



On peut écrire : $K'_1 = \frac{K \cdot K_{a,1}}{K_e}$. AN $K'_1 = 63,1$.

La constante d'équilibre associée à une équation obtenue comme une somme d'équations est égale au produit des constantes d'équilibre associées à ces équations.

4. Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, la forme dissoute de la silice qui prédomine est l'espèce $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}(\text{aq})$. L'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique s'écrit donc selon :



On peut écrire : $K'_2 = \frac{K \cdot K_{a,1} \cdot K_{a,2}}{K_e^2}$. AN $K'_2 = 1,58 \cdot 10^3$.

1.2 Détermination du pK_a d'un indicateur coloré

1. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution contenant une unique espèce qui absorbe dans le domaine de longueurs d'onde étudié est égale à : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, où ε (en $L \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}$) est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce à la longueur d'onde λ à laquelle on fait la mesure, l (en m) est la longueur de la cuve du spectrophotomètre, et c (en $mol \cdot L^{-1}$) est la concentration molaire de l'espèce dans la solution.

Cette loi est valide pour des valeurs de c inférieures à $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ environ.

Si plusieurs espèces absorbent à une même longueur d'onde, la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$A = \sum_i \varepsilon_{\lambda,i} \times l \times c_i.$$

2. Une solution contenant uniquement HIn possède la teinte complémentaire de celle associée à la longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda_1 = 430$ nm. Comme celle-ci correspond à la couleur violette, la solution apparaît donc jaune.

3. La longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda_2 = 620$ nm correspond à la couleur orange, la solution apparaît donc bleue.

4.

a) On suppose qu'en milieu fortement acide la forme acide HIn est majoritaire par rapport à la forme basique. On a alors $c = [HIn] + [In^-] \simeq [HIn]$ et $A_1 = \varepsilon_{HIn} \cdot l \cdot c$. De la même façon, on suppose qu'en milieu fortement basique la forme basique In^- est majoritaire par rapport à la forme acide. On a alors $c = [HIn] + [In^-] \simeq [In^-]$ et $A_2 = \varepsilon_{In^-} \cdot l \cdot c$. Dans la solution (S), on a : $A_S = \varepsilon_{HIn} \cdot l \cdot [HIn]_S + \varepsilon_{In^-} \cdot l \cdot [In^-]_S$ avec $c = [HIn]_S + [In^-]_S$. On calcule :

$$A_1 - A_S = \varepsilon_{HIn} \cdot l \cdot c - \varepsilon_{HIn} \cdot l \cdot (c - [In^-]_S) - \varepsilon_{In^-} \cdot l \cdot [In^-]_S = (\varepsilon_{HIn} - \varepsilon_{In^-}) \cdot l \cdot [In^-]_S$$

et

$$A_S - A_2 = \varepsilon_{HIn} \cdot l \cdot [HIn]_S + \varepsilon_{In^-} \cdot l \cdot (c - [HIn]_S) - \varepsilon_{In^-} \cdot l \cdot c = (\varepsilon_{HIn} - \varepsilon_{In^-}) \cdot l \cdot [HIn]_S.$$

On obtient donc :

$$\frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = \frac{[In^-]_S}{[HIn]_S}.$$

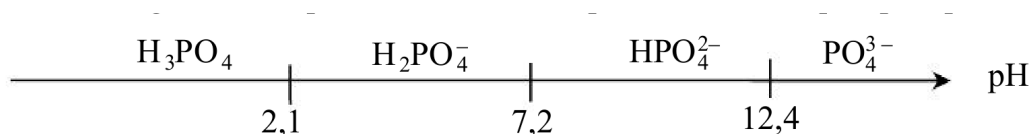
b) Pour le couple HIn / In^- : $K_a = \frac{[\text{In}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}] \cdot c^\circ}$ d'où $\text{p}K_a = \text{pH}_S - \log\left(\frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S}\right)$ soit

$$\text{p}K_a = \text{pH}_S - \log\left(\frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}\right).$$

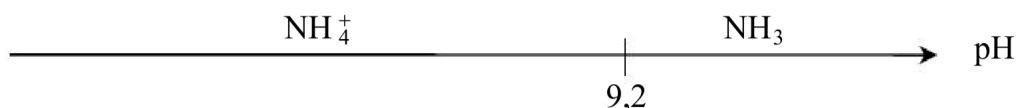
AN $\boxed{\text{p}K_a = 7,2}$.

1.3 Traitement d'un effluent aqueux

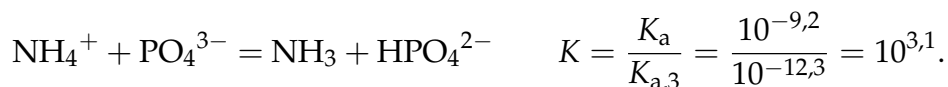
1. Traçons le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques phosphorées.



2. Traçons le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques azotées.



3. La superposition des diagrammes de prédominance précédents montre que les espèces PO_4^{3-} et NH_4^+ possèdent des domaines de prédominance disjoints. Elles sont donc incompatibles. On peut envisager entre ces deux espèces la réaction d'équation :



4.

a) La concentration totale en espèces phosphorées de l'effluent vaut :

$$c_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}].$$

Or, à $\text{pH} = 9,5$, on a $\text{p}K_{a,2} + 1 < \text{pH} < \text{p}K_{a,3} - 1$. On voit sur le diagramme de prédominance que l'espèce HPO_4^{2-} est majoritaire. On a donc :

$$c_P = [\text{HPO}_4^{2-}].$$

On peut alors calculer la concentration en ions phosphate de l'effluent en utilisant l'expression de la constante d'acidité $K_{a,3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot c^\circ} \iff [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a,3} \cdot c_P \cdot c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.

AN $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b) La concentration totale en espèces azotées de l'effluent vaut :

$$c_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3],$$

avec

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot c^\circ} \iff [\text{NH}_3] = \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

On en déduit :

$$c_N = [\text{NH}_4^+] \left(1 + \frac{K_a \cdot c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \iff [\text{NH}_4^+] = \frac{c_N}{1 + \frac{K_a \cdot c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}.$$

$$\text{AN } [\text{NH}_4^+] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c) Pour déterminer le sens de l'évolution spontanée du système, calculons le quotient de réaction associé à l'équation (1) :

$$Q = \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Mg}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+]}$$

avec $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{m}{M_{\text{MgCl}_2} V} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{AN } Q = 9,4 \cdot 10^{10} < K.$$

Le système évolue donc dans le sens direct de l'équation (1). Les ions phosphate sont consommés par cette réaction, la teneur en phosphore de l'effluent est donc abaissée.