



TD CH8 – CORRIGÉ

D.Malka – MPSI 2015-2016 – Lycée Saint-Exupéry

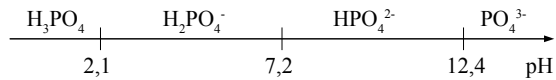
CH1 – Epuration des eaux environnementales

1. Déphosphatation des eaux

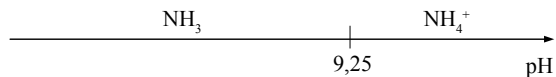
1.1 D'après la loi d'action de masse, à l'équilibre :

$$K_{s,1} = \frac{[NH_4^+]_{eq}[PO_4^{3-}]_{eq}[Mg^{2+}]_{eq}}{(c^0)^3} \quad \text{avec} \quad c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

1.2 Domaine de prédominance des diverses formes du phosphore :



1.3 Domaine de prédominance des deux formes de l'azote (NH_3 et NH_4^+) :

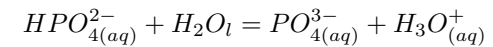


1.4 Un effluent aqueux contient $C_p = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de phosphore ($[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et $C_N = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'azote ammoniacal ($[NH_3] + [NH_4^+] = 15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,5.

1.4.1 A $pH = 9,5$ situe milieu du domaine de prédominance de HPO_4^{2-} et très loin des domaines de PO_4^{3-} et $H_2PO_4^-$ donc le phosphore entièrement sous forme de HPO_4^{2-} d'où l'approximation :

$$C_p \approx [HPO_4^{2-}]$$

En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre :



on détermine la concentration en phosphate PO_4^{3-} :

$$Ka_3 = \frac{[PO_4^{3-}]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[HPO_4^{2-}]_{eq}c^0}$$

or $[HPO_4^{2-}]_{eq} \approx C_p = 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[H_3O^+]_{eq} = 10^{-pH}c^0 = 10^{-9,5} \text{ mol.L}^{-1}$ d'où :

$$[PO_4^{3-}]_{eq} = \frac{Ka_3 C_p}{10^{-pH}}$$

$$\text{A.N. : } [PO_4^{3-}]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.4.2 Système d'équations vérifiée par $[NH_3]$ et $[NH_4^+]$ à l'équilibre.

Conservation de la matière : $[NH_3] + [NH_4^+] = C_N$ (1)

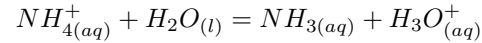
Raisonnement grossier (ce qui était attendu) :

$pH \approx pKa(NH_4^+/NH_3)$ donc $[NH_3] \approx [NH_4^+]$ et donc :

$$[NH_4^+] \approx \frac{C_N}{2}$$

Raisonnement plus rigoureux :

La loi d'action de masse appliqué à l'équilibre :



donne :

$$Ka_4 = \frac{[NH_3]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}c^0} \quad (2)$$

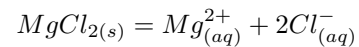
En combinant (1) et (2), on trouve :

$$[NH_4^+]_{eq} = \frac{C_N}{1 + \frac{Ka_4}{10^{-pH}}}$$

A.N. : $[NH_4^+]_{eq} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

1.4.3 On introduit du chlorure de magnésium $MgCl_2$, sel totalement soluble dans les conditions utilisées, afin d'entraîner la précipitation du phosphate PO_4^{3-} en struvite.

1.4.3.1 Equation de dissolution de $MgCl_2$:



Cette équation montre que $n_{MgCl_2} = n_{Mg^{2+}}$.

1.4.3.2 Masse minimale m_{min} de chlorure de magnésium faisant apparaître le précipité de struvite :

A la limite de précipitation :

- $[NH_4^+] = [NH_4^+]_i = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
- $[PO_4^{3-}] = [PO_4^{3-}]_i = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$,
- Il existe $MgPO_4NH_4(s)$ donc la loi d'action de masse est applicable.

$$K_{s,1} = \frac{[NH_4^+]_{eq}[PO_4^{3-}]_{eq}[Mg^{2+}]_{eq}}{(c^0)^3}$$

$$\Leftrightarrow [Mg^{2+}]_{eq} = \frac{K_{s,1}(c^0)^3}{[NH_4^+]_{eq}[PO_4^{3-}]_{eq}}$$

avec $[Mg^{2+}]_{eq} = \frac{n_{Mg^{2+}}}{V}$ $V = 5 \text{ m}^3$:

$$\Leftrightarrow n_{Mg^{2+}} = \frac{K_{s,1}(c^0)^3V}{[NH_4^+]_{eq}[PO_4^{3-}]_{eq}}$$

or $n_{Mg^{2+}} = n_{MgCl_2}$ et $n_{MgCl_2} = \frac{m_{MgCl_2}}{M_{MgCl_2}}$ avec $M_{MgCl_2} = 2M_{Cl} + M_{Mg} = 95,2 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\Leftrightarrow m_{MgCl_2} = m_{min} = \frac{K_{s,1}(c^0)^3V}{[NH_4^+]_{eq}[PO_4^{3-}]_{eq}} M_{MgCl_2}$$

A.N. : $m_{min} = 175 \text{ g}$

2. Epuration biologique des eaux : dénitrification d'un effluent

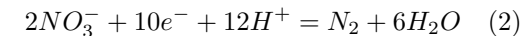
2.1 $n.o(C) = -II$ dans C_2H_5OH et $n.o(C) = +IV$ dans CO_2 .

2.2 Demi-équation électronique du couple CO_2/C_2H_5OH dans le sens de l'oxydation :

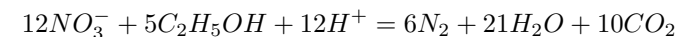


2.3 $n.o(N) = +V$ dans NO_3^- et $n.o(N) = 0$ dans N_2 .

2.4 Demi-équation électronique du couple NO_3^-/N_2 dans le sens de la réduction :



2.5 Equation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion nitrate : $5 \times (1) + 6 \times (2)$ donne :



2.6 Un effluent aqueux de volume égal à $V_0 = 10 \text{ m}^3$ contient $C_1 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ions nitrate. Quelle masse minimale (m_e exprimée en kg) d'éthanol doit-on utiliser pour transformer la totalité des ions nitrate de cet effluent en diazote ?

D'après l'équation-bilan, pour éliminer complètement le nitrate, il faut que (on note l'éthanol et) :

$$\frac{n_{et}^i}{5} \geq \frac{n_{NO_3^-}^i}{12}$$

Avec $n_{NO_3^-}^i = \frac{C_1 V_0}{M_{et}}$ ($M_{et} = 6M_H + M_O + 2M_C = 46 \text{ g.mol}^{-1}$).

Or $m_{NO_3^-}^i = n_{NO_3^-}^i M_{NO_3^-}$ ($M_{NO_3^-} = 3M_O + M_N = 62 \text{ g.mol}^{-1}$) d'où :

$$m_{NO_3^-}^i \geq \frac{5}{12} \frac{M_{NO_3^-}}{M_{et}} C_1 V_0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{m_{NO_3^-}^i \geq m_e} \quad \text{avec} \quad \boxed{m_e = \frac{5}{12} \frac{M_{NO_3^-}}{M_{et}} C_1 V_0}$$

A.N. : $\boxed{m_e = 561,6 \text{ g}}$