

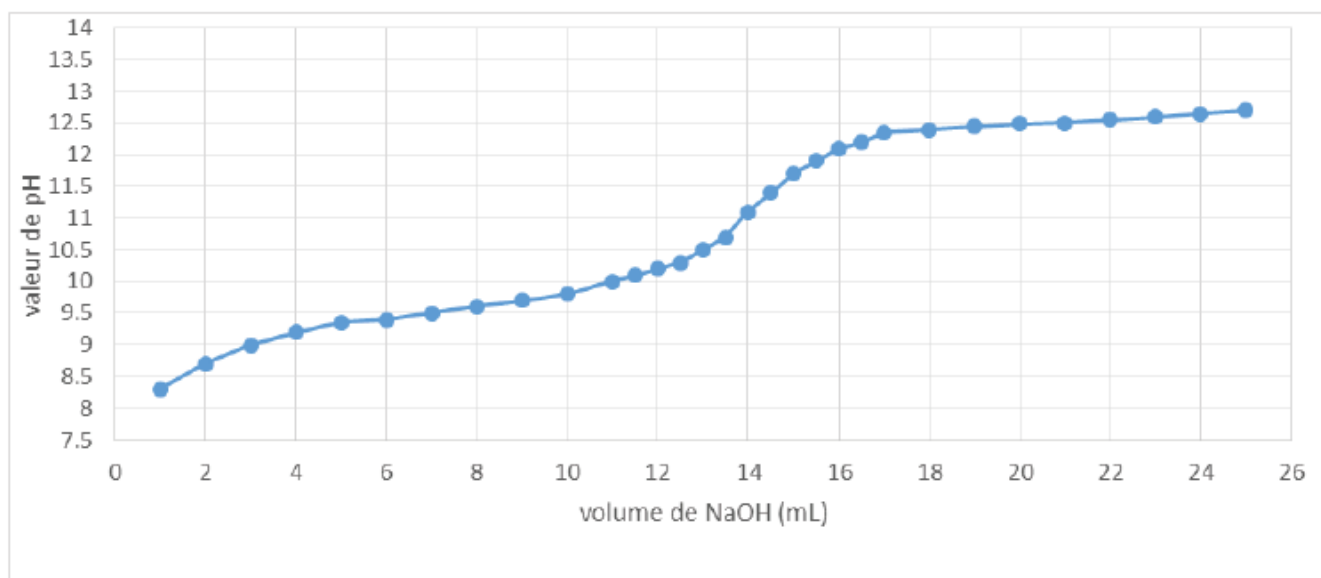
## I. Agriculture et environnement

### A. Teneur en élément azote d'un engrais

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du **nitrate d'ammonium**  $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}$ . Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34,4 %.

Afin de vérifier l'indication du fabricant, **on dose les ions ammonium**  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$  présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher,  $V_1 = 10,0$  mL d'une solution préparée **en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de  $V_0 = 250$  mL**. Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  ( $\text{Na}^+, \text{HO}^-$ ) de concentration  $c = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup>. A l'équivalence, le volume de soude ajouté  $V_E$  est de 14,0 mL.

- 1) Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Ecrire la réaction de dissolution correspondante.
- 2) L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$  est-il un acide ou une base ? Justifier la réponse.
- 3) Ecrire l'équation de la réaction correspondant au titrage. Calculer la constante d'équilibre associée. Commenter.
- 4) La figure ci-après représente la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ . Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées de ce point.



- 5) Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 6) Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$  dans la fiole jaugée en fonction des données.

L'application numérique donne  $7,00 \cdot 10^{-2}$  mol d'ions  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ . En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.

7) Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon.

Les indications du fabricant sont-elles correctes ?

Données à 25 °C :

$\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_3_{(aq)}$   $pK_a = 9,2$

Produit ionique de l'eau  $pK_e = 14$

Masse molaire de l'azote =  $14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## B .Déphosphatation chimique des effluents urbains

*Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration.*

*Voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas), cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.*

*L'étude qui suit s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant  $C' = 5,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (soit  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de phosphore (sous forme de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) à l'aide de chlorure de fer (III). La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer (III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à  $C'' = 1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (soit  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).*

1)

Écrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution du phosphate de fer  $\text{FePO}_4(s)$  de constante d'équilibre,  $K_{s1}$  (**produit de solubilité**)

2)

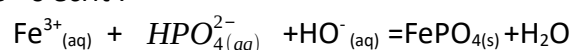
Écrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  de constante d'équilibre,  $K_{s2}$  (**produit de solubilité**)

3)

Écrire l'équation-bilan de la réaction acido-basique de constante d'équilibre,  $K_{a3}$  (**constante d'acidité**)

4) Tracer le **diagramme de prédominance** des quatre espèces acido-basiques phosphorées. En déduire l'espèce prédominante à  $\text{pH} = 8,5$ .

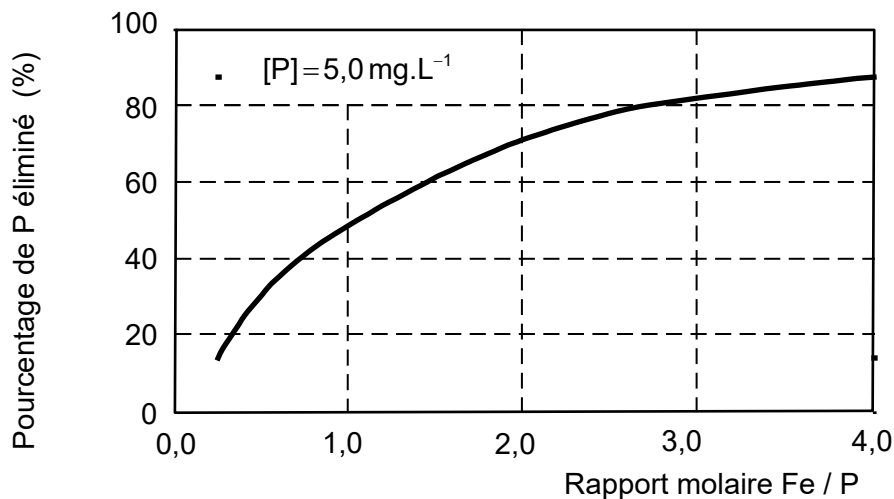
5) A  $\text{pH} = 8,5$ , l'équation-bilan de la réaction prépondérante de formation du phosphate de fer  $\text{FePO}_4(s)$  à partir de  $\text{Fe}^{3+}$  s'écrit :



Montrer que sa constante d'équilibre est  $K = \frac{K_{a3}}{K_{S1}K_e}$ . La calculer. Commenter le résultat.

- 6) En ne tenant compte que de la réaction de formation du phosphate de fer, déterminer la masse minimale de chlorure de fer (III) à ajouter à  $1,0 \text{ m}^3$  d'effluent pour obtenir une concentration massique finale en phosphate égale à  $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette réaction sera considérée comme quantitative (quasi-totale).
- 7) La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  présent dans les  $1,0 \text{ m}^3$  d'effluent une fois traité dans les conditions calculées en B6 est alors égale à  $3,15 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$ . Montrer que, dans ces conditions,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  précipite.

Pour déterminer la quantité de chlorure de fer (III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en plus de celle de  $\text{FePO}_4$ . Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé ci-dessous :



- 8) À l'aide de cette courbe, déterminer le rapport molaire Fe/P appliqué pour diminuer la concentration massique en phosphore de  $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . En déduire la masse réelle de  $\text{FeCl}_3$  à utiliser pour traiter  $1,0 \text{ m}^3$  d'effluent.

#### Données numériques générales

Composé	Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
$\text{FeCl}_3$	162,3

Constantes d'acidité :  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  :  $\text{p}K_{a1} = 2,1$        $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  ;  $\text{p}K_{a2} = 7,2$   
 $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$  :  $\text{p}K_{a3} = 12,4$

Produit de solubilité :  $\text{FePO}_4$  :  $\text{p}K_{S1} = 21,9$  ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  :  $\text{p}K_{S2} = 38,6$

$\text{FeCl}_3$  solide, très soluble dans l'eau :  $\text{FeCl}_3 = \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$  réaction totale