

BTS MÉTIERS DE L'EAU

SCIENCES PHYSIQUES – U. 32

SESSION 2017

Durée : 2 heures
Coefficient : 2,5

Matériel autorisé :

- toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique sous réserve que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Circulaire n°99-186, 16/11/1999).

Tout autre matériel est interdit.

Document à rendre avec la copie :

- annexe.....page 7/7

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 7 pages, numérotées de 1/7 à 7/7.

BTS MÉTIERS DE L'EAU	Session 2017
Sciences Physiques – U. 32	Code : MTE3SC
	Page: 1/7

Le tannage des peaux : traitement des effluents industriels.

Partie 1 – La déchromatation des effluents (11 points)

Données à 25 °C :

- masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 216,0$; $M(\text{NaHSO}_3) = 104,1$;
- produit de solubilité : $K_S(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 10^{-30}$;
- valeurs de pK_a : $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})/\text{HSO}_3^-(\text{aq})) = 1,8$; $\text{pK}_{a2}(\text{HSO}_3^-(\text{aq})/\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})) = 7,2$;
- produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$;
- potentiels standards : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})) = 1,33 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{HSO}_3^-(\text{aq})) = 0,22 \text{ V}$;

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \text{ ou } \text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V} ;$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x \text{ à } 25 \text{ °C.}$$

Utilisation du chrome dans le tannage des peaux.

Lors des étapes de tannage, de neutralisation et de finition, du chrome se retrouve dans les effluents. En effet, des sels de chrome sont ajoutés aux bains de tannage afin de rendre le cuir imputrescible. Une grande quantité d'eau de lavage souillée par ces sels nécessite un traitement de dépollution.

Les principaux composés du chrome présentant une toxicité élevée sont le chrome trivalent et le chrome hexavalent. Ils sont mutagènes et cancérogènes. En milieu professionnel, la valeur moyenne limite d'exposition est de $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Source : hmf.enseeeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/elimination-du-chrome

1. La déchromatation

Le tannage du cuir nécessite de grandes quantités de chrome trivalent (Chrome III) utilisé en large excès. On le retrouve, sous cette forme, dans les eaux de lavages, mais également sous forme de chrome hexavalent (Chrome VI), produit de l'oxydation du chrome trivalent par les matières organiques lors du traitement des peaux.

La déchromatation consiste à réduire les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ions Cr^{3+} qui pourront précipiter sous forme d'hydroxyde métallique facilement récupérable par décantation.

Le réducteur le plus couramment utilisé est l'hydrogénosulfite de sodium, NaHSO_3 , en milieu acide de pH égal à 4.

1.1. Définir une réaction de réduction.

1.2. Déterminer le degré d'oxydation (ou n.o.) du chrome dans les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et les ions Cr^{3+} impliqués dans la déchromatation.

1.3. Écrire la demi-équation électronique pour le couple $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{HSO}_3^-(\text{aq})$ et **donner** la relation de Nernst appliquée à ce couple.

BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2017
Sciences Physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page: 2/7

1.4. Montrer que l'équation de la droite frontière, entre les espèces SO_4^{2-} et HSO_3^- est :

$$E = 0,22 - 0,09 \times \text{pH}$$

On rappelle qu'il y a égalité des concentrations des espèces SO_4^{2-} et HSO_3^- sur la droite frontière.

1.5. Tracer cette droite frontière sur le diagramme du **document 1 en annexe page 7/7 à rendre avec la copie**, en positionnant sur le diagramme les deux espèces du couple ($\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$).

1.6. Justifier alors que HSO_3^- peut réduire $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ lorsque le pH est égal à 4.

1.7. Écrire la demi-équation rédox du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.

1.8. En déduire l'équation bilan de la réaction de déchromatation.

1.9. Une tannerie industrielle traite chaque jour 4000 L d'eau résiduelle de concentration massique égale à $1,08 \text{ g.L}^{-1}$ en ion dichromate.

La concentration massique de la solution d'hydrogénosulfite de sodium utilisée pour la réaction de réduction est égale à 520 g.L^{-1} .

1.9.1. En vous aidant du diagramme potentiel-pH du chrome dans le **document 1 en annexe, préciser** dans quel domaine de pH une solution d'ion dichromate est stable.

Justifier alors la nécessité de travailler en milieu acide.

1.9.2. En supposant la réaction de déchromatation totale, **calculer** le volume journalier de solution d'hydrogénosulfite de sodium nécessaire pour réduire la totalité des ions dichromates.

2. pH de la solution d'hydrogénosulfite de sodium

2.1. L'ion HSO_3^- est un ampholyte. **Définir** le terme « ampholyte ».

2.2. On admet que dans cette solution, la réaction prépondérante correspond à l'équation suivante :



2.2.1. Écrire, en fonction des concentrations des espèces présentes en solution, les expressions de K_{a1} et K_{a2} respectivement des couples ($\text{H}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) / \text{HSO}_3^- (\text{aq})$) et ($\text{HSO}_3^- (\text{aq}) / \text{SO}_3^{2-} (\text{aq})$).

2.2.2. Justifier que l'expression de la concentration en ions hydronium H_3O^+ en fonction de K_{a1} et K_{a2} est : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$.

2.2.3. Calculer le pH de la solution.

3. Précipitation de l'hydroxyde de chrome

Dans cette seconde étape, on ajoute de la soude NaOH pour permettre la précipitation des ions Cr^{3+} issus de la réduction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

3.1. Écrire l'équation de la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

3.2. Calculer le pH d'apparition du précipité à partir d'une solution contenant des ions Cr^{3+} à la concentration C égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

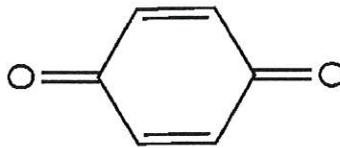
Comparer à la valeur lue sur le diagramme potentiel-pH.

Partie 2 – Une alternative à l'utilisation du chrome (4,5 points)

Données :

Formules topologiques :

1,4-benzoquinone :



Hydroquinone :



Une alternative plus écologique consiste à procéder à des techniques de tannage n'utilisant pas de chrome. C'est le cas du *tannage au formol* ou à la quinone.

1. Le méthanal étant gazeux à température ambiante, il est dissous dans l'eau pour obtenir une solution de formol.

Représenter la formule développée du méthanal et **préciser** à quelle famille il appartient.

2. La dégradation du méthanal par des micro-organismes permet sa décomposition en dioxyde de carbone et méthane.

Écrire l'équation de dégradation du méthanal.

3. La 1,4-benzoquinone est une cétone non aromatique. Sa forme réduite est l'hydroquinone (benzène-1,4-diol) qui est un composé aromatique.

3.1. **Justifier** l'utilisation des trois termes soulignés caractérisant ces molécules.

3.2. Par voie de synthèse, on peut obtenir en plusieurs étapes l'hydroquinone à partir du phénol. La première étape consiste en une chloration du phénol de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ en présence de chlorure d'aluminium (AlCl_3).

Représenter les formules topologiques des composés organiques obtenus, sachant que le groupe OH oriente la substitution en ortho et para.

Préciser le rôle du chlorure d'aluminium.

3.3. **Écrire**, en utilisant les formules brutes, la demi-équation du couple rédox formé par la 1,4-benzoquinone et l'hydroquinone.

BTS MÉTIERS DE L'EAU	Session 2017
Sciences Physiques – U. 32	Code : MTE3SC Page: 4/7

Partie 3 – Principe physique des capteurs inductifs (4,5 points)

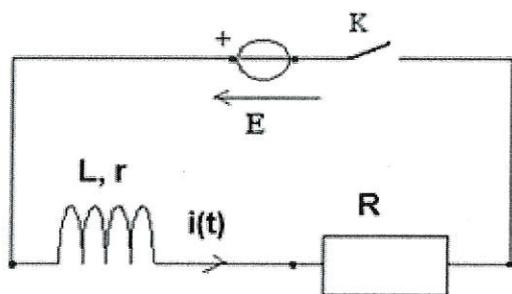
Les capteurs inductifs sont couramment utilisés pour détecter la présence d'éléments métalliques (ferreux ou non ferreux) dans les environnements difficiles tels que les effluents corrosifs, rejetés dans l'industrie du tannage des peaux.

La méthode de détection peut s'appuyer sur la variation de l'inductance d'une bobine à l'approche d'un métal. En effet, l'inductance augmente si on approche de la bobine un objet ferromagnétique (fer ou acier par exemple), alors qu'elle diminue en l'absence de fer.

1. Modélisation de la variation de l'inductance de la bobine

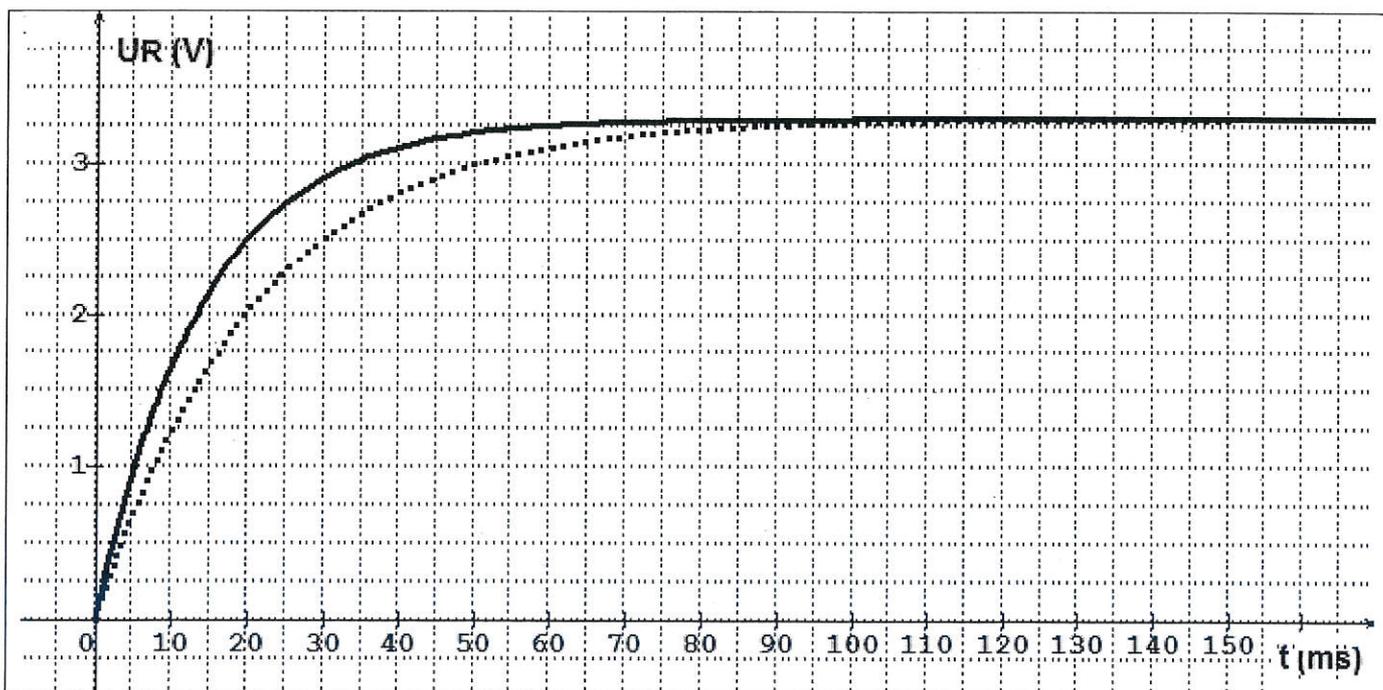
On dispose d'une bobine portant les indications : $L = 0,20 \text{ H}$; $r = 5,0 \Omega$.

On réalise le montage suivant afin de tester le comportement de la bobine :



- $R = 10,0 \Omega$
- $E = 5,0 \text{ V}$

On ferme l'interrupteur et on enregistre l'évolution de la tension u_R aux bornes du conducteur ohmique de résistance R en fonction du temps (voir courbes ci-après). L'expérience est faite, tout d'abord sans métal, à proximité de la bobine (**courbe 1 en trait plein**), puis en présence d'une pièce en fer (**courbe 2 en pointillés**) :



1.1. Expliquer pourquoi l'évolution temporelle de u_R est aussi celle de l'intensité i du courant.

1.2. L'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de l'intensité du courant dans la bobine est : $L \cdot \frac{di}{dt} + (R + r) \cdot i = E$

1.2.1. Écrire cette équation différentielle en régime permanent au cours duquel l'intensité est constante.

1.2.2. En déduire la valeur de cette constante.

1.3. Déterminer la valeur de la constante de temps du circuit : τ_1 pour la courbe (1) et τ_2 pour la courbe (2).

On rappelle que la constante de temps correspond à 63 % de la valeur de $i(t)$ en régime permanent.

1.4. En déduire les valeurs L_1 et L_2 de l'inductance dans chaque cas. **Vérifier** que l'inductance augmente bien quand on approche de la bobine un objet ferromagnétique.

2. L'oscillateur

Le détecteur est équivalent à un oscillateur constitué d'un condensateur et d'une bobine. Du fait de la variation de l'inductance de la bobine, l'oscillateur voit sa fréquence modifiée. Un montage électronique permet alors de comparer la fréquence de cet oscillateur à une fréquence fixe. La comparaison indique ainsi la présence d'un métal et sa nature. L'oscillateur, utilisé dans le détecteur, est équivalent à un oscillateur électrique non amorti, constitué par un condensateur de capacité C et une bobine d'inductance L égale à 0,22 H et de résistance nulle. Le système est ainsi en résonance à une fréquence f_0 .

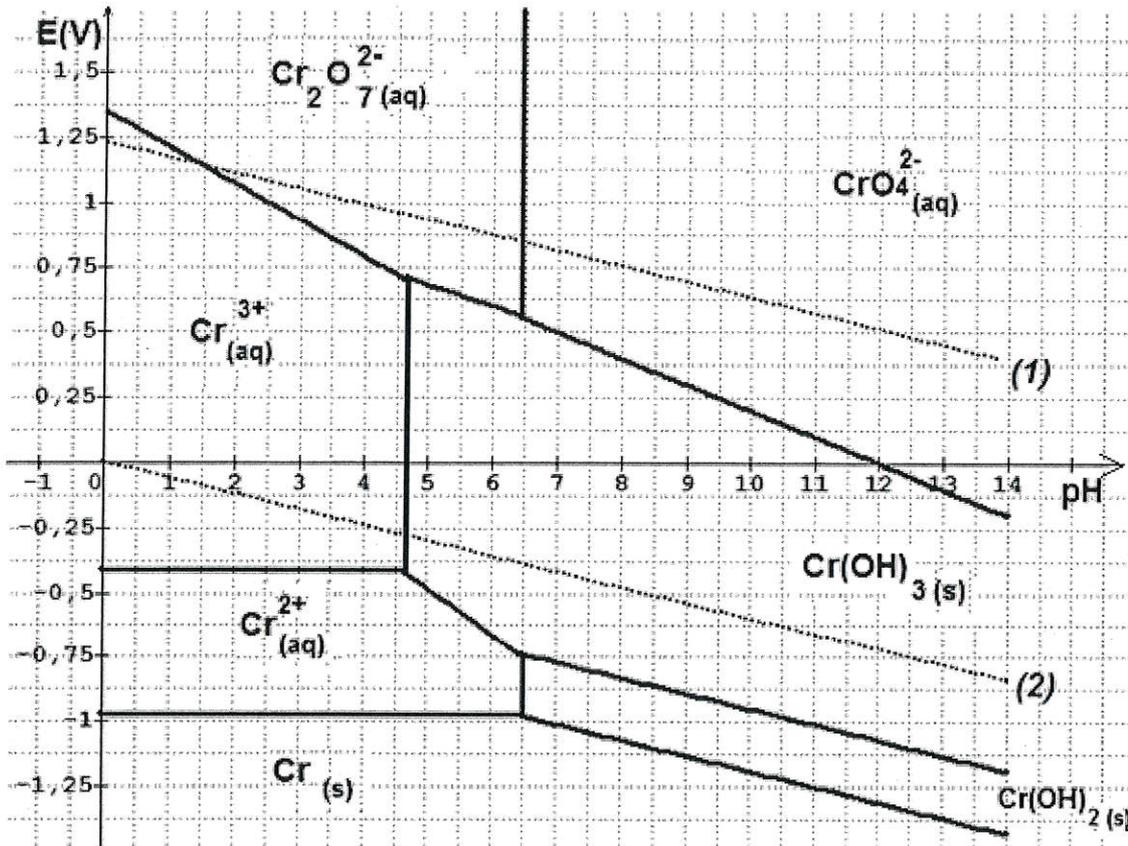
On rappelle l'expression de la période propre de l'oscillateur : $T_0 = 2\pi \cdot \sqrt{L \cdot C}$.

Calculer la capacité C du condensateur pour que la fréquence propre f_0 soit égale à 2,0 kHz en absence de métal à proximité.

BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2017
Sciences Physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page: 6/7

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

Document 1 – Diagramme potentiel-pH de l'élément chrome pour $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



(1) : droite frontière du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (2) : droite frontière du couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$.

