

BTS MÉTIERS DE L'EAU

SCIENCES PHYSIQUES – U. 32

SESSION 2010

Durée : 2 heures

Coefficient : 2,5

Matériel autorisé :

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

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Le sujet comporte 6 pages, numérotées de 1/6 à 6/6.

Partie 1 (4 points)

Depuis plusieurs années, les polluants industriels et domestiques sont classés en fonction de leur nocivité et de leur impact sur l'environnement.

Des insecticides (PCB : polychlorobiphényle tels que l'aldrine, la dieldrine...), des fongicides, des herbicides (DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane), des retardateurs de flamme, des solvants chlorés, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des métaux lourds (cadmium, mercure, nickel, chrome, plomb...) sont classés en 4 catégories de substances : prioritaires dangereuses, prioritaires, pertinentes ou émergentes. [D'après le journal scientifique TSM].

On ne s'intéresse, dans cette première partie, qu'à un nombre limité de composés repérés dans ces listes :

- A – le benzène,
- B – le 1,2-dichloroéthane,
- C – le pentachlorophénol (PCP : fongicide),
- D – le trichloroéthylène ou 1,1,2-trichloroéthène (TCE : solvant, dégraissant),
- E – le tétrachlorure de carbone ou tétrachlorométhane CCl_4 (ce solvant est interdit d'importation dans l'Union Européenne depuis 1995 car il détruit la couche d'ozone),
- F – Le paranonylphénol ou 1,4-hydroxynonylbenzène (agent de mouillage utilisé dans des shampoings).

1.1. Écrire les formules des 4 molécules A à D.

1.2. Écrire la formule semi-développée du composé F.

1.3. Donner les configurations électroniques des atomes de carbone $\text{C}(\text{Z} = 6)$ et de chlore $\text{Cl}(\text{Z} = 17)$.

1.4. Donner la représentation de Lewis de E puis le type de géométrie spatiale de cette molécule selon la méthode VSEPR. En faire la représentation.

Partie 2 (9 points)

L'électrocoagulation (EC) est une technique émergente de traitement de l'eau polluée. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'EC, en France, dans les années 1990. Cette technique se développe et s'améliore dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, galvanoplastie, semi-conducteur, tribofinition : traitement de surface).

Dans l'électrocoagulation, le coagulant est libéré dans l'effluent in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle, le plus souvent en aluminium ou en fer. Lors de l'alimentation des électrodes en courant, il y a simultanément une dissolution du métal à l'anode et un dégagement de dihydrogène au voisinage de la cathode.

La dissolution de l'anode conduit à la formation d'hydroxydes métalliques entre autre. Ces composés ont généralement une meilleure efficacité de coagulation que celle des produits chimiques utilisés dans les techniques conventionnelles (ajout de sulfate d'aluminium ou de chlorure ferrique). Le dégagement de dihydrogène sous forme de petites bulles contribue fortement à l'agitation du milieu et, dans certains cas, favorise la flottation des solides formés (adsorbant-polluant).

Soit la description simplifiée d'un module d'électrocoagulation : deux électrodes, dont une anode en aluminium, sont reliées à une source de courant continu et plongent dans un bac contenant un effluent aqueux à traiter.

La nature de la cathode n'a pas besoin d'être précisée dans l'étude à suivre.

2.1. Le couple rédox mis en jeu à l'anode est $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}$.

2.1.1. Donner pour chaque espèce le degré d'oxydation.

2.1.2. Écrire la réaction à l'anode.

S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?

2.2. À la cathode, l'eau est à la source du dégagement de dihydrogène : le couple rédox mis en jeu est $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(\text{g})}$

2.2.1. Écrire la réaction à la cathode, en milieu acide puis en milieu basique.

2.2.2. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ? Justifier votre réponse.

2.3. On veut calculer la tension à appliquer au module d'électrocoagulation dans le cas d'un milieu acide.

2.3.1. Donner les relations de Nernst pour les deux couples précédents.

2.3.2. En utilisant les données ci-dessous, calculer le potentiel de chaque électrode à $\text{pH} = 3$.

Données à 25 °C :

– potentiels standard pour les couples à $\text{pH} = 0$: $E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Al}_{(\text{s})}) = -1,66 \text{ V}$;

$$E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V} ;$$

– la pression partielle de dihydrogène sera fixée à $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$;

– la concentration en ion aluminium sera prise égale à $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$;

– on prendra $RT/nF \ln(x) = 0,06/n \log(x)$.

2.3.3. Dédurre des réponses à la **question 2.3.2.**, la tension minimale théorique à appliquer pour observer la dissolution de l'électrode d'aluminium à $\text{pH} = 3$.

2.3.4. Comment expliquer, qu'en pratique, il faut imposer une différence de potentiel supérieure à celle calculée précédemment (potentiel thermodynamique calculé à la **question 2.3.3.**) ?

2.4. Lors du fonctionnement du module d'électrocoagulation, l'espèce aluminium apparaît majoritairement en fonction du pH , soit sous la forme d'ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, soit sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, soit sous la forme de complexe tétrahydroxoaluminate (III) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}_{(\text{aq})}$.

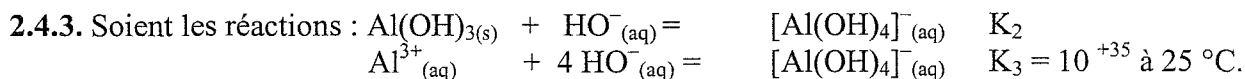
2.4.1. Écrire la réaction de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

2.4.2. Soit pH_1 le pH de début de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$; le calculer pour une concentration en $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ notée $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données à 25 °C :

– produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$: $K_{\text{S}1} = 10^{-33}$;

– produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.



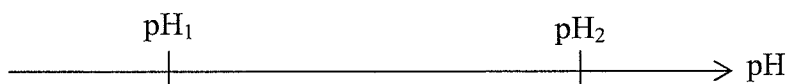
Exprimer les constantes d'équilibre K_2 et K_3 .

En déduire l'expression de K_2 en fonction de K_3 et K_{s1} .

Calculer K_2 à 25°C .

2.4.4. Vérifier que le pH de redissolution totale de l'hydroxyde amphotère $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ est à 25°C : $\text{pH}_2 = 12$.

2.4.5. Recopier et compléter le diagramme de pH **ci-dessous** en indiquant sous quelle(s) forme(s) dissoute(s) se trouve l'espèce aluminium dans les 3 intervalles de pH.



Ceci justifie que dans la pratique de l'électrocoagulation, l'opération s'effectue sur des effluents de pH 5 à 8. Dans ces conditions, la solubilité de l'hydroxyde amphotère est faible et la présence de complexes chargés négativement est minimisée. Rappelons que les charges négatives stabilisent les colloïdes qui ne peuvent plus coaguler.

Partie 3 (3 points)

L'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ est une forme déshydratée de l'hydroxyde d'aluminium.

L'ion aluminate est une espèce soluble de formule $\text{AlO}_2^-_{(aq)}$.

3.1. D'après le diagramme potentiel-pH à suivre (**document 1, page 5/6**), préciser pour les zones **A, B, C, D**, s'il s'agit d'une zone de corrosion, passivation ou d'immunité.

3.2. Un étudiant affirme : « le dioxygène dissout réagit avec le métal aluminium quel que soit la valeur du pH ». A-t-il raison ou tort ?

3.3. L'eau réagit avec le métal aluminium quel que soit le pH : justifier cette affirmation.

Écrire le bilan de cette réaction à $\text{pH} = 7$.

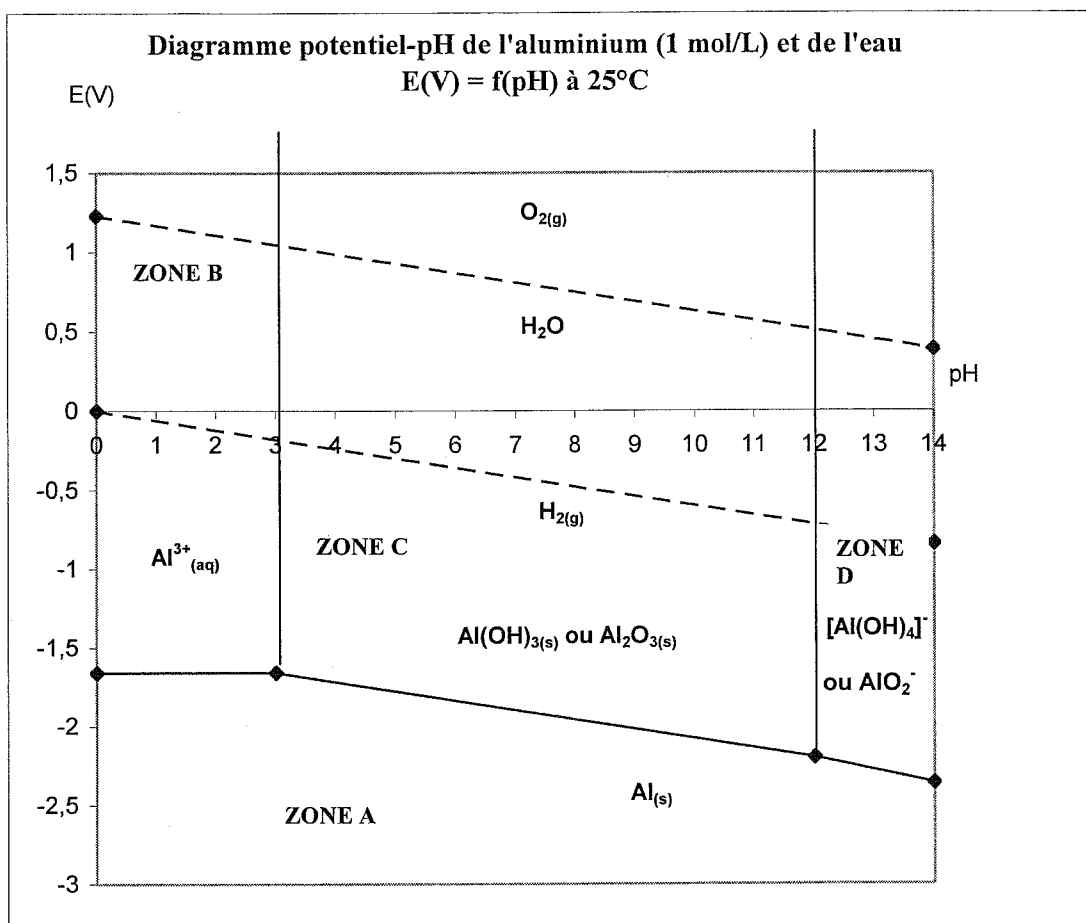
Données : couples rédox :

– $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} / \text{Al}_{(s)}$;

– $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(g)}$.

3.4. Décrire succinctement le phénomène de passivation.

(Document 1)



Au niveau de l'anode de la cellule d'électrocoagulation, l'aluminium réagit spontanément en présence d'oxygène et d'eau pour former une couche d'oxyde. On se demande alors comment dans la pratique l'EC peut être efficace pour les pH intermédiaires [5 à 8].

Comment l'anode en aluminium recouverte d'alumine peut-elle être dissoute en ions $Al^{3+}_{(aq)}$?

Lorsque la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est suffisamment importante, et grâce à la présence d'ions chlorure (éventuellement rajoutés à l'effluent), la corrosion a lieu par piqûre. Les ions chlorures fragilisent les couches successives d'alumine plus ou moins poreuses.

Partie 4 (4 points)

Un pilote d'électrocoagulation est constitué d'une cuve et de deux électrodes reliées à un générateur de courant continu. Les électrodes sont des plaques d'aluminium rectangulaires de surface active S de 175 cm^2 et distantes de $L = 2,0 \text{ cm}$. L'intensité de travail I est de $5,0 \text{ A}$. Une pompe alimente le pilote en effluent d'une industrie textile, avec un débit D de 600 L.h^{-1} . L'effluent traité présente une conductivité γ de $2,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ (milli Siemens par centimètre).

On donne l'expression de la résistance de l'effluent entre les électrodes : $R = L / (\gamma S)$ en Ω .

4.1. Calculer la résistance de la solution entre les électrodes.

4.2. Exprimer et calculer la puissance P dissipée par effet Joule lorsque le module d'électrocoagulation fonctionne.

4.3. Vérifier que l'énergie dissipée par effet joule en 1 h est $E_{(\text{effet joule})} = 4,3 \times 10^5 \text{ J}$.

4.4. On réalise un bilan énergétique sur une heure de fonctionnement du module : évaluer la variation de température ΔT au cours du traitement de l'effluent.

Données :

– $C_{V(\text{effluent})} = 4185 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

– $\rho_{(\text{effluent})} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$.

4.5. En appliquant la loi de Faraday, évaluer la variation de la masse de l'anode en aluminium Δm_{Al} après 1 heure de fonctionnement.

Données : couple rédox :

– $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$;

– $M_{(\text{Al})} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$;

– $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.