

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2018

Durée: 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

L'usage de tout modèle de calculatrice, avec ou sans mode examen, est autorisé.

Documents à rendre avec la copie :

- Annexe 1.....page 8/10
- Annexe 2.....page 9/10
- Annexes 3, 4 et 5.....page 10/10

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.
Le sujet comporte 10 pages, numérotées de 1/10 à 10/10.

| | |
|---|----------------------------|
| BTS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX Sciences Physiques Appliquées | Session 2018 |
| Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B | Code : TM43B Page 1 sur 10 |

Traitement physico-chimique de quelques effluents dans une station d'épuration

Ce sujet se compose de deux exercices indépendants

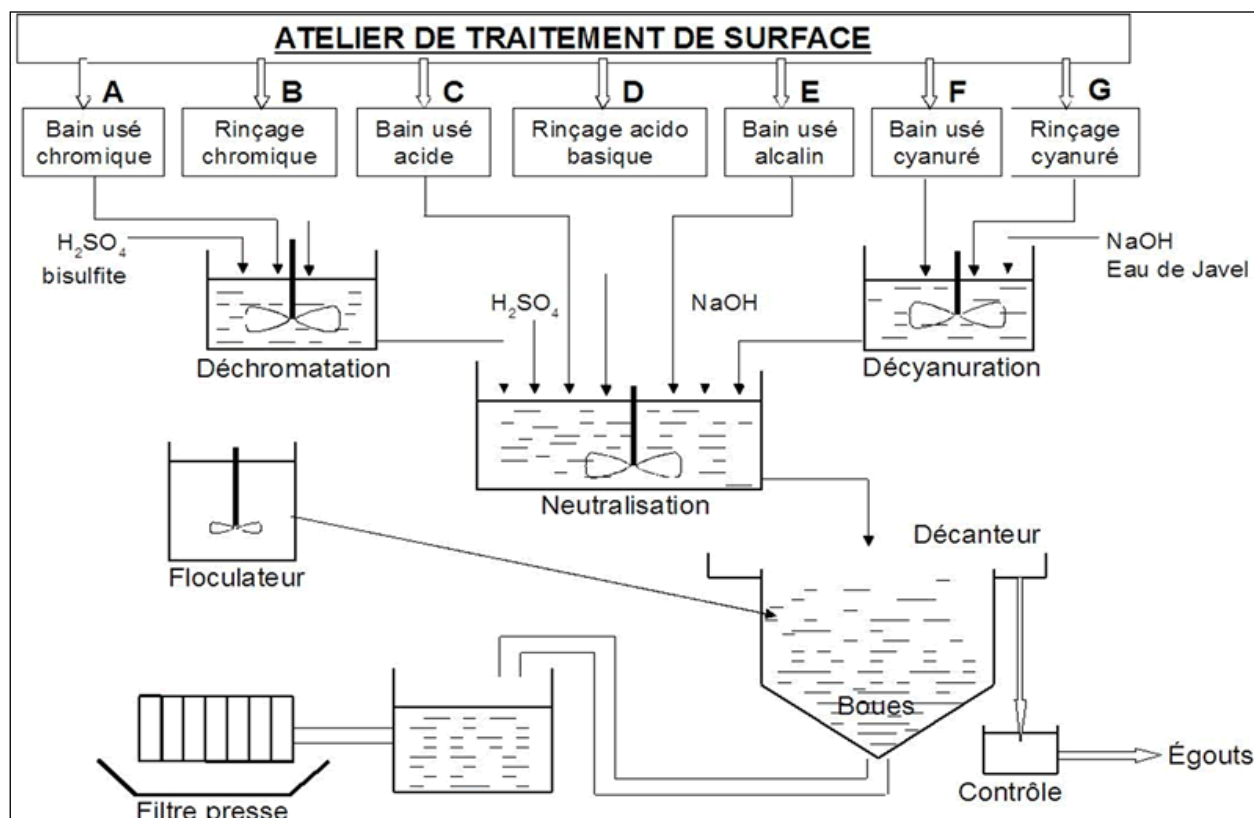
Une entreprise de l'Union des Industries des Technologies des Surfaces (UITs) met en œuvre diverses chaînes de traitement, parmi lesquelles les bains à l'or cyanuré ou à l'acide chromique. Cette entreprise dispose d'une station d'épuration lui permettant d'effectuer le traitement physico-chimique de ses effluents. On se propose, au cours de ce sujet, d'étudier le fonctionnement de la station d'épuration.

Document n°1 – Généralités sur les revêtements électrolytiques

| Revêtement d'or | Revêtement de chrome |
|--|--|
| <p>L'or est déposé de manière électrolytique en bain cyanuré. Pour des raisons économiques, l'or peut être déposé avec d'autres métaux. Les différents types d'or disponibles sont : or pur (99,9%), or/nickel et or/nickel/argent.</p> <p>La source d'or est presque toujours de l'aurocyanure de potassium $\text{KAu}(\text{CN})_2$ qu'il faut dissoudre dans le bain. Il donne lieu aux réactions suivantes :</p> $\text{KAu}(\text{CN})_2 (\text{s}) = \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Au}(\text{CN})_2^- (\text{aq})$ $\text{Au}(\text{CN})_2^- (\text{aq}) = \text{Au}^+(\text{aq}) + 2 \text{CN}^- (\text{aq})$ $\text{Au}(\text{CN})_2^- (\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Au}(\text{s}) + 2 \text{CN}^- (\text{aq})$ | <p>L'oxydation anodique chromique (OAC) consiste en une oxydation contrôlée du substrat en milieu acide.</p> <p>Le type d'acide utilisé pour l'OAC est l'acide chromique $\text{H}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$.</p> |

D'après <https://www.galion.fr>

Document n°2 – Principe de fonctionnement de la station d'épuration



D'après http://www.emse.fr/site/VIVIEN/co/1_Traitement_valorisation_effluents.html

Document n°3 – Principe de la déchromatation

Le chrome au degré d'oxydation VI est classé CMR.

Il est supprimé des eaux usées en milieu acide.

Suivant la concentration en ions H^+ , l'ion chromate (CrO_4^{2-}) se forme en milieu basique ; l'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide. Dans le réacteur, la valeur du pH et le potentiel redox sont mesurés avec une électrode combinée pour le pH et une électrode combinée en or (électrode redox). Si le pH est supérieur à 2,5, il faut le ramener à 2,5 avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique dilué. Il faut un pH constant pour la transformation quantitative de la réaction. La transformation du chrome (VI) en chrome (III) a lieu spontanément et la réaction est supposée totale lorsque le potentiel de l'électrode redox a suffisamment diminué pour atteindre 250 mV.

D'après Le guide de la mesure du potentiel redox – Ulrich Braun

Document n°4 – Extrait de la fiche toxicologique du cyanure de potassium



Danger

H300 + H310 + H330 - Mortel par ingestion, par contact cutané ou par inhalation

H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

EUH 032 - Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique

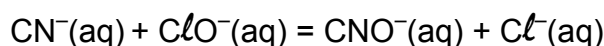
Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

D'après www.inrs.fr

Document n°5 – Principe de la décyanuration

Les ions cyanure d'une eau polluée sont éliminés par oxydation à l'aide d'eau de Javel et d'hydroxyde de sodium.

L'oxydation des ions cyanure CN^- s'effectue par transformation en ions cyanate CNO^- très peu toxiques :



Puis, les ions cyanate subissent une décomposition en diazote $N_2(g)$ et en ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$.

Exercice 1 – Étude de la déchromatation et de la décyanuration – 12,5 Points

Données à 25°C :

- $pK_s(\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})) = 31,0$
- Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$
- Constante K associée à la réaction :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

$$K = 10^{-14,4}$$
- Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0:

| Couple | $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}(\text{s})$ | $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ | $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ | $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$ |
|------------------|--|-----------------------------------|---|---|-------------------------------------|
| E° (en V) | -0,91 | -0,41 | 1,33 | 1,23 | 0,17 V |

- Potentiels standards apparents d'oxydoréduction à pH = 14 et T = 298 K :

| Couple | $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ | $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$ | $\text{CNO}^- / \text{CN}^-$ |
|------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| E° (en V) | 1,36 | 0,40 | -0,97 |

1.1. Nécessité de la déchromatation

1.1.a. Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chrome dans l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$. Une démonstration est exigée.

1.1.b. À l'aide des documents joints, expliquer pourquoi la déchromatation est une étape indispensable dans le traitement des effluents.

1.2. Le procédé de déchromatation a été conçu à l'aide du diagramme potentiel-pH de l'élément chrome. Ce diagramme, établi pour une concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, figure en **annexe 1 page 8/10 (à rendre avec la copie)**.

1.2.a. Compléter le diagramme potentiel-pH du chrome (**en annexe 1 page 8/10**) en plaçant correctement les espèces chimiques de l'élément chrome manquantes : $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cr}(\text{s})$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$. Justifier rapidement vos choix.

1.2.b. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de chrome III, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

1.2.c. Vérifier, à l'aide du diagramme E-pH, que le résultat obtenu à la question précédente est correct.

1.2.d. Retrouver la valeur de la constante d'équilibre K correspondant au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ à l'aide du diagramme E-pH. Comparer votre valeur avec celle indiquée dans les données.

1.3. La déchromatation consiste en une réaction de réduction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ à l'aide des ions bisulfite $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$. Cette réaction se fait en milieu acide.

1.3.a. Écrire la demi-équation électronique associée au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$.

1.3.b. Écrire la demi-équation électronique associée au couple $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$.

1.3.c. En déduire la réaction d'oxydo-réduction associée à la réduction des ions dichromate en ions $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ par les ions sulfite.

1.3.d. Vérifier, à l'aide d'une démonstration de votre choix, que la constante d'équilibre K° associée à cette réaction vaut $K^\circ = 10^{116}$.

1.3.e. Retrouver l'information située dans le document n°3 qui confirme une telle valeur de K° .

1.4. La décyanuration par oxydation

1.4.a. Quelles précautions doit-on prendre en manipulant les effluents cyanurés ?

1.4.b. Expliquer pourquoi il faut impérativement se placer en milieu basique.

1.4.c. L'eau de Javel apporte les ions hypochlorite $\text{ClO}^-(\text{aq})$. C'est un oxydant puissant, formant, avec l'ion chlorure, le couple redox ClO^-/Cl^- .

On note $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$ le potentiel standard apparent du couple ClO^-/Cl^- , $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ le potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- et $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2)$ le potentiel standard apparent du couple $(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2)$.

Démontrer la relation suivante :

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = \frac{1}{2} E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{1}{2} E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2)$$

1.4.d. À partir de la question 1.4.c et des données, montrer que le potentiel standard apparent du couple ClO^-/Cl^- noté $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-)$ vaut 0,88 V.

1.4.e. Montrer, qualitativement (c'est-à-dire sans calcul), que la réaction de décyanuration est une réaction totale à $\text{pH} = 14$.

Exercice 2 – Récupération des métaux et analyse des effluents – 7,5 Points

Une fois les effluents traités et neutralisés, ils sont orientés vers le décanteur. Les sels minéraux, préalablement précipités, se déposent au fond du décanteur et les boues résultantes sont récupérées et séchées. Les eaux surnageantes doivent être analysées avant d'être rejetées dans les égouts.

Par ailleurs, dans un souci de rentabilité, l'entreprise a recours à un procédé électrochimique avant la phase de décantation. Cela lui permet de récupérer l'or résiduel, métal précieux, dans les bains morts grâce à une électrolyse sélective.

Données :

- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'or : $M_{\text{Au}} = 197,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse molaire atomique du nickel : $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Potentiel standard d'oxydoréduction à $pH = 0$ et $T = 298 \text{ K}$:

| | |
|------------------|--|
| Couple | $\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(\text{s})$ |
| E° (en V) | - 0,60 |

2.1. Récupération du métal précieux par électrolyse du bain mort : étude cinétique

L'électrolyse sélective permet de récupérer l'or sous forme solide, par une réduction des ions aurocyanure $\text{Au}(\text{CN})_2^-(\text{aq})$ en métal $\text{Au}(\text{s})$. Afin de déterminer les paramètres optimaux lors de ce procédé électrochimique, on réalise une étude cinétique.

Pour cela, on réalise un montage à 3 électrodes : on dispose d'un potentiostat sur lequel sont branchées une électrode de référence au sulfate mercurieux (E.S.M.), une électrode de travail en platine couvert d'or et une électrode auxiliaire en platine.

2.1.a. Représenter, sur votre copie, le schéma du dispositif expérimental.

Suite à cette expérience, on exploite la partie cathodique de la courbe de polarisation obtenue et reproduite en **annexe 2, page 9/10 (à rendre avec la copie)**.

2.1.b. Écrire l'équation de la réaction cathodique et compléter l'annexe 2.

2.1.c. L'entreprise choisit de réaliser l'électrolyse sélective à un potentiel $E = -1,4 \text{ V}$. En déduire la valeur de la densité de courant correspondante.

2.1.d. L'entreprise réalise l'électrolyse du bain mort pendant une durée de fonctionnement $\Delta t = 1 \text{ h}$. Sachant que le rendement de l'électrolyse est de 100 %, et que la surface de l'électrode de travail est de 10 cm^2 , calculer la masse d'or récupéré grâce à ce procédé. Une démonstration de la loi de Faraday est attendue.

2.2. Analyse d'un échantillon par spectrophotométrie

Afin de respecter les normes de rejet, il faut, entre autres, vérifier la teneur en nickel résiduel utilisé pour faire le dépôt électrolytique d'or. D'après la législation en vigueur, l'eau décantée est correctement dépolluée si la teneur en nickel est inférieure à 5 mg/L .

Pour effectuer ces analyses, l'entreprise dispose d'un spectrophotomètre d'absorption visible et proche UV.

2.2.a. Compléter le spectre de la lumière blanche, en **annexe 3, page 10/10 (à rendre avec la copie)**.

Afin d'effectuer la gamme d'étalonnage, l'entreprise dispose :

- d'une solution étalon, à la concentration $C_{\text{mère}} = 2,00 \text{ mmol.L}^{-1}$;
- de pipettes jaugées de 2,0 mL, 5,0 mL, 10,0 mL et 20,0 mL ;
- de fioles jaugées de 200 mL.

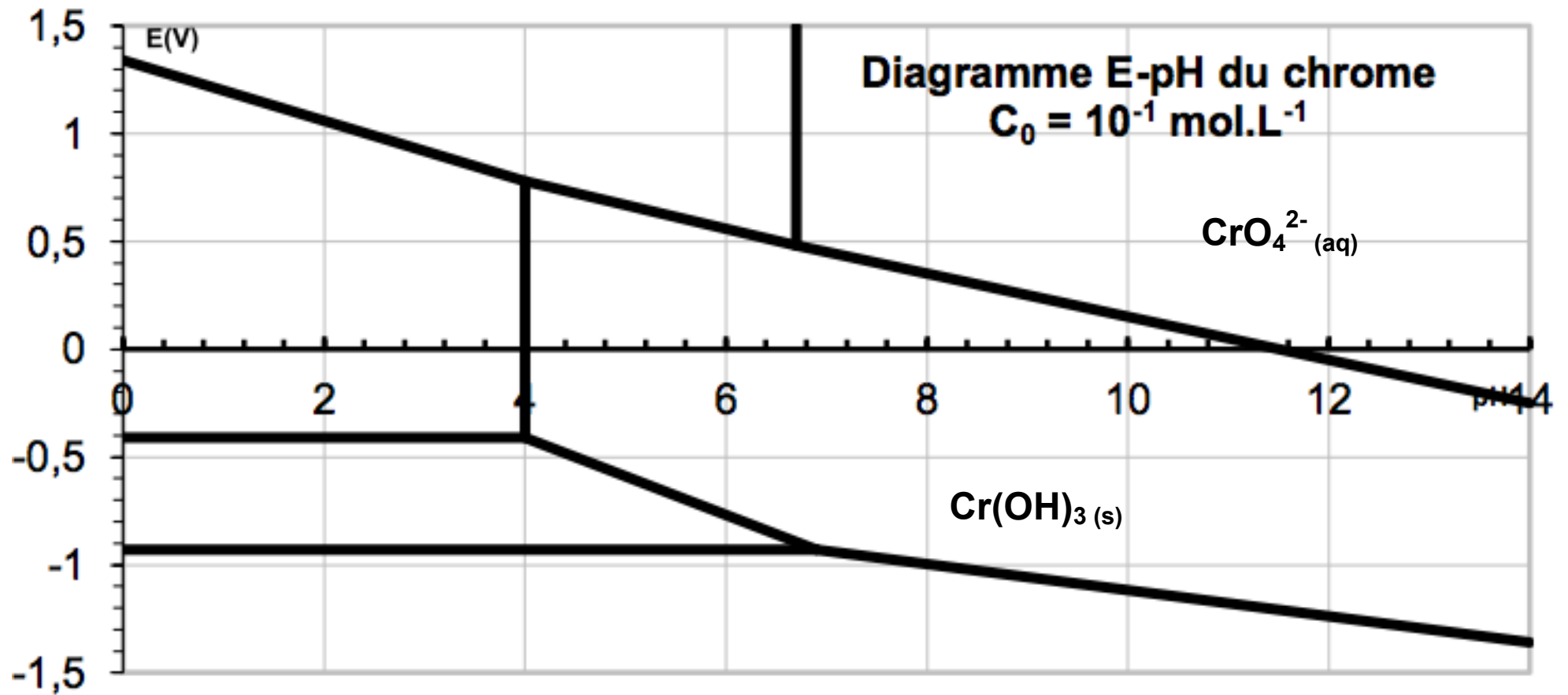
2.2.b. Déterminer la valeur de la concentration molaire en ion nickel de chaque solution de la gamme d'étalonnage. Expliciter au moins un calcul et compléter le tableau en **annexe 4, page 10/10 (à rendre avec la copie)**.

Un technicien mesure l'absorbance de chacune des solutions de la gamme étalon. Cela lui permet de tracer la droite d'étalonnage donnée en **annexe 5, page 10/10**.

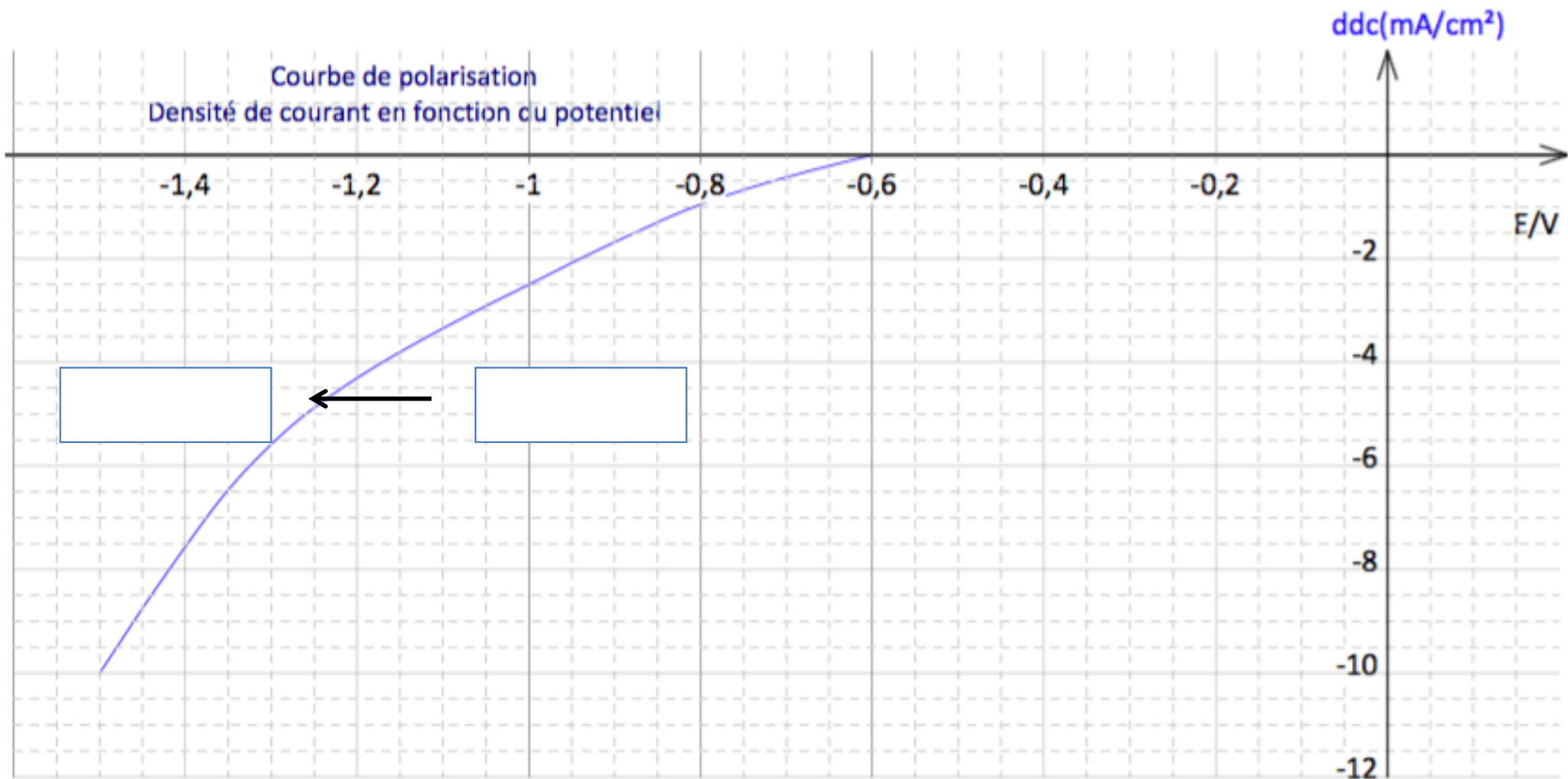
2.2.c. Un échantillon de l'eau traitée par la station d'épuration est prélevé et placé dans le spectrophotomètre. L'appareil indique une valeur d'absorbance $A = 0,122$. Cette eau peut-elle être rejetée ou doit-elle subir un traitement avant rejet ?

Tout élément de réponse sera valorisé, même si le raisonnement n'est pas abouti.

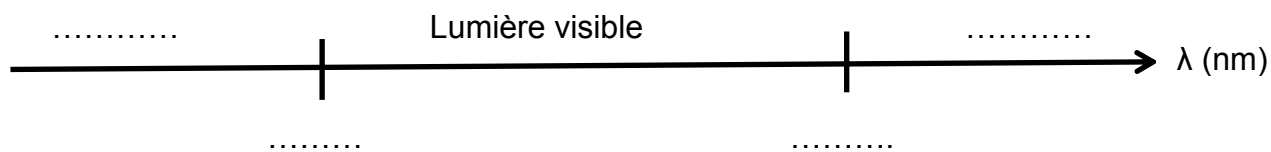
Annexe 1 – À rendre avec la copie - Diagramme E-pH du chrome à $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



Annexe 2 - À rendre avec la copie – Courbe de polarisation



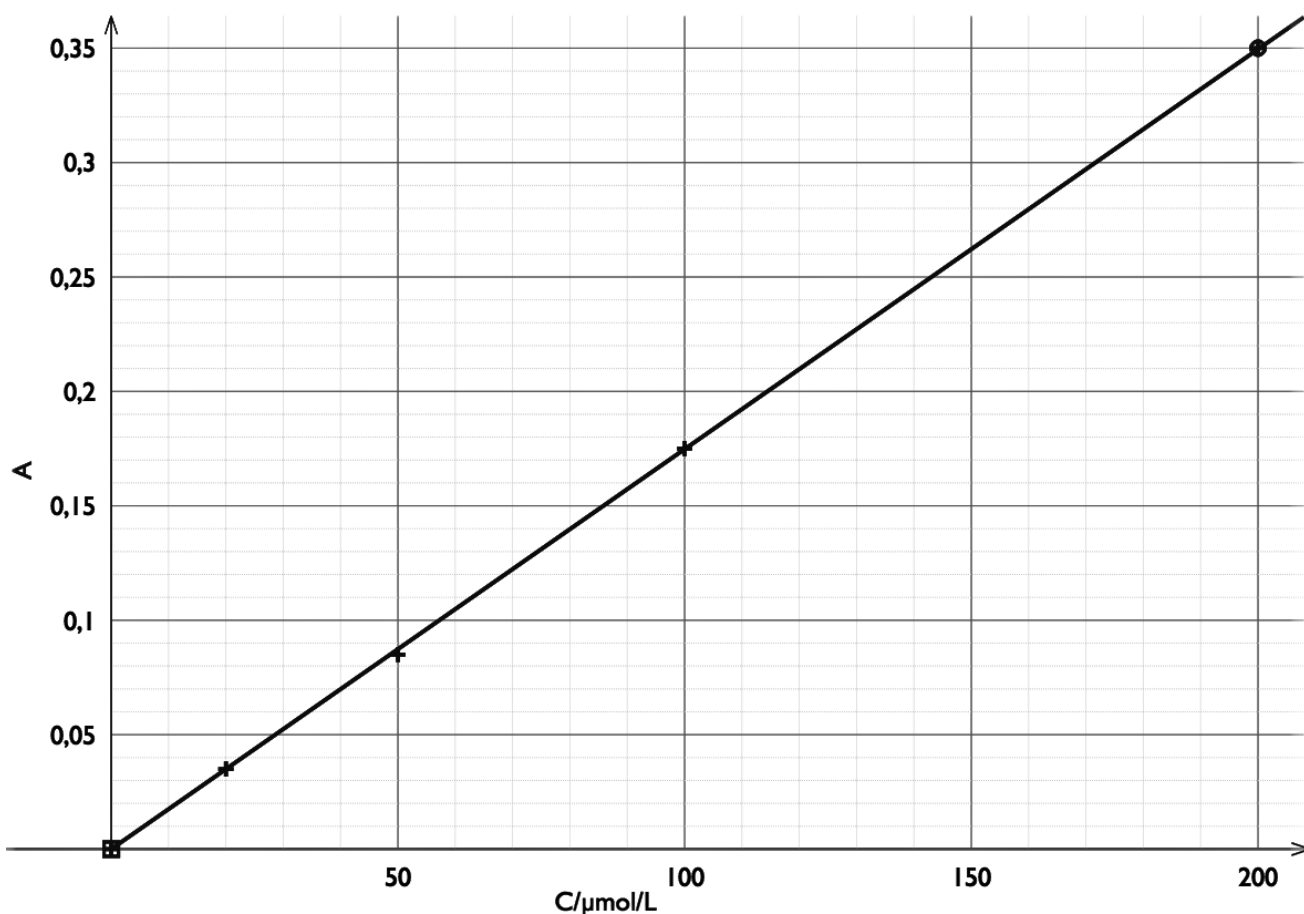
Annexe 3 - À rendre avec la copie – Spectre de la lumière blanche



Annexe 4 – À rendre avec la copie – Gamme d'étalonnage

| N° de la fiole | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|----|----|
| Volume prélevé de la solution étalon (en mL) | 0 | 2 | 5 | 10 | 20 |
| Concentration des solutions (en mol.L ⁻¹) | | | | | |

Annexe 5 – À rendre avec la copie – Droite d'étalonnage



Droite d'étalonnage – Dosage spectrophotométrique de l'élément nickel