

BTS MÉTIERS DE L'EAU

SCIENCES PHYSIQUES – U. 32

SESSION 2016

—
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.

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

Le sujet comporte 8 pages, numérotées de 1/8 à 8/8.

BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2016
Sciences physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page : 1/8

À propos de la méthanisation et de la biocorrosion

Certaines bactéries sont capables de **dégrader la matière organique** en méthane : c'est la méthanisation. D'autres bactéries sont à l'origine de la corrosion du fer dans les canalisations : c'est la biocorrosion.

La méthanisation est un processus biologique de dégradation de la matière organique. Elle se déroule en l'absence d'oxygène et conduit à la formation d'un biogaz énergétique composé principalement de méthane (CH_4), de dioxyde de carbone (CO_2) et de sulfure d'hydrogène (H_2S). Ce processus s'appelle la **digestion anaérobie**.

Le biogaz peut être utilisé en l'état, brut, sans aucun traitement, dans certaines conditions, mais en général, il est conseillé de le traiter pour limiter la corrosion des appareils. Celle-ci est due au sulfure d'hydrogène, au dioxyde de carbone qui forme en présence d'eau un acide faible lorsqu'il est dissous, et parfois à la présence de composés chlorés (gaz de décharge).

Le succès de l'application de la méthanisation au traitement des eaux usées industrielles tient particulièrement au fait qu'elle engendre une production nette d'énergie, contrairement aux procédés d'épuration aérobies classiques, dont l'aération requiert de fortes dépenses électriques. Un autre avantage de la méthanisation est la faible production de boues comparativement aux stations aérobies.

PARTIE A – CHIMIE (16 points)

Données

Signification des indices :

- (g) : espèce à l'état gazeux ;
- (liq) : espèce à l'état liquide ;
- (aq) : espèce dissoute en phase aqueuse ;
- $(graphite)$: carbone à l'état solide ;
- (s) : espèce à l'état solide.

Éléments de la classification périodique :



Produit de solubilité du sulfure de fer à 25 °C :

$$pK_s(\text{FeS}) = 18,4$$

Potentiers standard de couples rédox à 25 °C :

$$E^\circ_1 = E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 = E^\circ(\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$$

$$\text{On prend } \frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$

BTS MÉTIERS DE L'EAU	Code : MTE3SC	Session 2016
Sciences physiques – U. 32		Page : 2/8

pKa de couples acide-base :

$$pK_{a1} (H_2S / HS^-) = 7 \quad pK_{a2} (HS^- / S^{2-}) = 13$$

Température d'ébullition ou de sublimation de quelques corps purs composés sous une pression de 1,013 bar :

$$H_2S : T_{éb1} = -60,3 \text{ °C}$$

$$CH_4 : T_{éb2} = -161,5 \text{ °C}$$

$$H_2O : T_{éb3} = +100,0 \text{ °C}$$

$$CO_2 : T_{sub4} = -78,5 \text{ °C}$$

Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ_{298}$ de quelques corps purs composés à 25 °C et leur équation de réaction de formation :



On rappelle que l'enthalpie de formation d'un corps pur simple est nulle à 25 °C.

1 – Structure de la matière

1-1– Donner la configuration électronique des atomes d'hydrogène, de carbone et de soufre.

1-2– Donner la représentation de Lewis des molécules de méthane CH_4 et de sulfure d'hydrogène H_2S .

1-3– Préciser la structure géométrique spatiale de ces deux molécules et expliciter la réponse.

2 – Molécules organiques dégradées par le processus de méthanisation

La méthanisation se déroule en quatre étapes biochimiques majeures correspondant à l'action de différents groupes bactériens, micro-organismes qui interagissent entre eux pour leurs besoins physiologiques :

- l'**hydrolyse** des composés organiques complexes ;

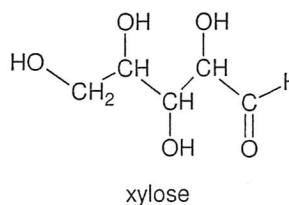
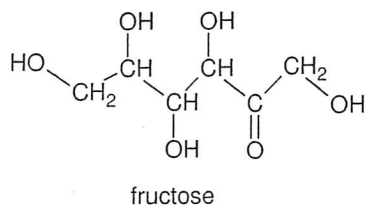
- l'**acidogénèse** des monomères en acides gras (majoritairement volatils), en certains acides organiques (lactate, succinate), en alcools (éthanol), en dihydrogène (H_2) et en dioxyde de carbone (CO_2) ;

- l'**acétogénèse** qui conduit, à partir des produits d'hydrolyse ou de l'acidogénèse, à la formation d'acétate, en dihydrogène (H_2) et en dioxyde de carbone (CO_2) ;

- la **méthanogénèse** stricto sensu qui, à partir de dihydrogène (H_2) et de dioxyde de carbone (CO_2) ou d'acétate, conduit à la formation de méthane. D'autres substrats comme le méthanol ou l'acide formique peuvent être consommés par les bactéries méthanogènes.

BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2016
Sciences physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page : 3/8

Les glucides font parties des espèces organiques dégradées par méthanisation. Parmi les glucides, le fructose est un hexose que l'on trouve dans certains fruits et le xylose est un pentose que l'on trouve dans la sève du bouleau.



2-1– Montrer que le fructose et le xylose ne sont pas des molécules isomères.

2-2– Identifier les fonctions caractéristiques de la molécule de xylose.

2-3– Le xylose est appelé le 2,3,4,5-tétrahydroxypentanal selon la nomenclature UICPA. Le xylose est oxydable par le dioxygène (O_2) de l'air en acide carboxylique.

2-3-1– Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du xylose en utilisant les formules semi-développées pour les molécules organiques.

2-3-2– Nommer le monoacide carboxylique ainsi obtenu.

2-3-3– Nommer la fonction caractéristique du fructose qui ne peut pas être oxydée par le dioxygène de l'air.

2-4– Le xylose peut-être transformé par les bactéries méthanogènes en milieu **anaérobie**. Sa dégradation donne exclusivement du méthane (CH_4) et du dioxyde de carbone (CO_2). En utilisant les formules brutes, **écrire** l'équation de la réaction de dégradation du xylose.

3 – Production de sulfure d'hydrogène par certaines bactéries

3-1– Préciser le nombre d'oxydation de l'élément soufre **S** dans le sulfure d'hydrogène H_2S .

3-2– Préciser le nombre d'oxydation de l'élément soufre **S** dans l'ion sulfate SO_4^{2-} .

3-3– Écrire la demi-équation rédox associée à la transformation de l'ion sulfate en sulfure d'hydrogène sous l'action des bactéries *desulfovibrio desulfuricans*.

Préciser l'oxydant et le réducteur du couple rédox.

3-4– Justifier l'appartenance de *desulfovibrio desulfuricans* à la famille des bactéries sulfato-réductrices.

4 – Purification du biogaz

Un des procédés de purification du biogaz vise à éliminer le sulfure d'hydrogène (H_2S), le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau. Le biométhane, ainsi purifié, peut alors être injecté dans le réseau de distribution de gaz naturel. Le raffinage est réalisé en trois étapes :

- refroidissement du mélange gazeux au cours duquel certains gaz se condensent ;

BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2016
Sciences physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page : 4/8

- purge des condensats ;

- réchauffement du méthane CH_4 .

4-1– Rappeler les deux autres espèces chimiques gazeuses qui sont produites en plus du méthane et de l'eau lors du processus de méthanisation.

4-2– Au regard des températures d'ébullition des espèces chimiques concernées, **justifier** que le méthane soit alors purifié par le procédé décrit précédemment.

4-3– Le sulfure d'hydrogène $H_2S_{(g)}$ est assez soluble dans l'eau pour obtenir à pression atmosphérique, une solution d'acide sulfhydrique $H_2S_{(aq)}$ saturée de concentration $C_1 = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$.

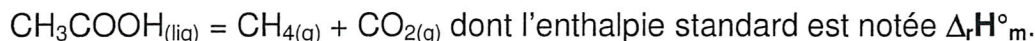
4-3-1– Écrire l'équation de la réaction de l'acide sulfhydrique avec l'eau. On ne prend en compte que la première acidité de l'acide sulfhydrique $H_2S_{(aq)}$.

4-3-2– Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à cette réaction ainsi que sa valeur.

4-3-3– Calculer le pH de la solution. **Expliciter** les calculs à partir d'un tableau d'avancement.

5 – Thermochimie de la méthanogénèse

La méthanogénèse de l'acide éthanoïque est modélisée par l'équation de la réaction :



5-1– Donner la définition d'un corps pur simple et celle d'un corps pur composé.

Illustrer ces définitions à l'aide des espèces chimiques de la liste suivante : H_2 ; O_2 ; CO_2 ; $C_{(graphite)}$; CH_4 ; CH_3COOH .

5-2– En utilisant la loi de Hess ou un cycle thermodynamique clairement représenté, **exprimer** l'enthalpie $\Delta_r H^\circ_m$ en fonction des enthalpies molaires standards de formation des corps purs composés en respectant les notations des données.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_m$ en kJ.mol^{-1} .

5-3– La méthanogénèse de l'acide éthanoïque est *endothermique*.

Expliquer ce terme.

6 – Biocorrosion des canalisations d'eaux usées

La corrosion bactérienne est aussi appelée biocorrosion. En 1923, Von Wolzogen Kühr a démontré expérimentalement l'action des bactéries sulfato-réductrices dans la corrosion du fer en milieu **anaérobie**. Ces bactéries, présentes dans le processus de méthanisation, consomment des ions sulfates $SO_4^{2-}_{(aq)}$ contenus dans l'effluent industriel traité et les convertissent en sulfure d'hydrogène $H_2S_{(g)}$. Ce gaz ainsi formé peut s'accumuler dans les réseaux d'assainissement, dégrader les canalisations et présenter un danger pour les égoutiers. Lorsqu'il est présent dans le gaz naturel, il corrode également les installations.

BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2016
Sciences physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page : 5/8

6-1– La corrosion des tuyaux en acier ou en fonte est due à l'action acide du sulfure d'hydrogène dissous dans l'eau sur le fer métallique.

6-1-1– **Écrire** la demi-équation redox du couple $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}$.

6-1-2– **Écrire** la demi-équation redox du couple $\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$.

6-1-3– **Écrire** l'équation de la réaction d'oxydation du fer métallique en milieu acide.

6-1-4– **Écrire** la relation Nernst pour chaque couple redox mis en jeu dans cette corrosion.

6-1-5– **Exprimer** la constante thermodynamique **K** de cette réaction et **montrer** que sa valeur est : $K = 5 \times 10^{+14}$. **Expliquer** la démarche.

6-1-6– Au regard de la valeur de cette constante, **apporter** un commentaire au sujet de la corrosion du fer.

6-2– La présence d'ion sulfure S^{2-} dans l'eau des canalisations engendre la formation de sulfure de fer $\text{FeS}_{(\text{s})}$. La concentration **C_S** des ions sulfures en solution est maintenue constante par l'activité des bactéries : $\text{C}_S = 2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

6-2-1– **Écrire** l'équation de la réaction de précipitation du sulfure de fer $\text{FeS}_{(\text{s})}$.

6-2-2– **Calculer** la concentration des ions fer II, Fe^{2+} , pour laquelle le précipité de sulfure de fer apparaît.

6-3– Le sulfure de fer solide peut former un film protecteur qui limiterait la corrosion du fer ; en réalité, ce film est dissous par les variations de pH et surtout par l'érosion. En effet, une vitesse d'écoulement dans les canalisations supérieures à $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ disloque le précipité et active considérablement la corrosion. De plus, il existe d'autres bactéries comme les ferrobactéries qui consomment les ions fer II pour les oxyder en milieu aérobie en ions fer III. Ces associations bactériennes accélèrent le phénomène de corrosion.

Proposer une solution réaliste afin de limiter ces phénomènes de corrosion ou de s'en exempter.

PARTIE B – PHYSIQUE (4 points)

Stockage du biogaz dans un gazomètre

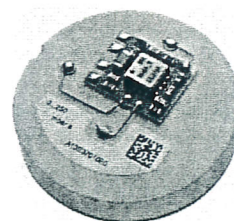
Entre sa production et son utilisation, le biométhane ou biogaz est stocké. Cela permet de lisser les variations de production pour alimenter de manière plus régulière les équipements de valorisation.

Un suivi de la valeur de la pression dans la cuve doit alors être effectué.

Ce contrôle est réalisé par un **capteur de pression capacitif** de type Ceracore UCS2.

Documentation technique d'un capteur Ceracore UCS2

Le capteur de pression est réalisé en matériau céramique lui permettant de résister aux atmosphères agressives de certains gaz et liquides.



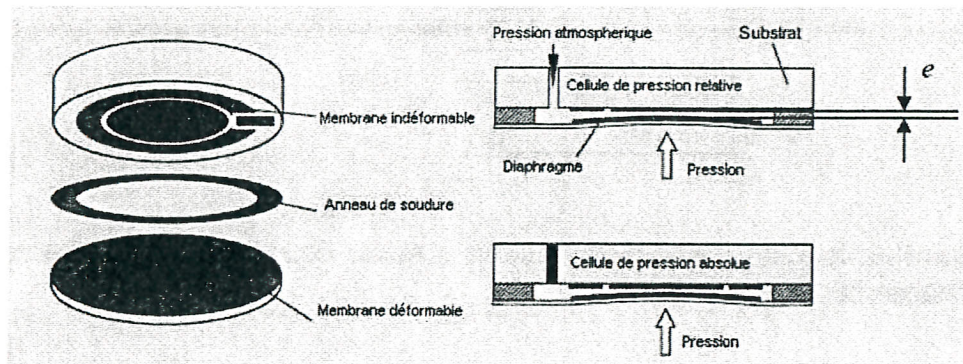
BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2016
Sciences physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page : 6/8

Il est équivalent à un **condensateur plan** dont une des armatures se déforme sous l'effet de la pression faisant varier l'épaisseur du diélectrique et modifiant ainsi la capacité du condensateur.

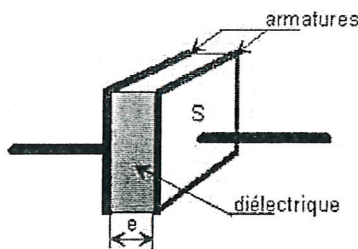
Ce diélectrique est une fine couche d'air dont la permittivité est : $\epsilon = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

La surface des armatures est : $S = 10 \text{ mm}^2$.

Deux modes de fonctionnement sont possibles : l'un mesure la pression relative par rapport à la pression atmosphérique et l'autre permet de mesurer la pression absolue.



Caractéristiques du condensateur plan



- C : capacité du condensateur exprimée en Farad (F) ;
- e : épaisseur du diélectrique exprimée en mètre (m) ;
- S : surface des armatures du condensateur exprimée en m^2 ;
- ϵ : permittivité du diélectrique.

1 – Principe de fonctionnement

1-1– Lire la documentation technique et **préciser** la grandeur directement modifiée, permettant de détecter une variation de la capacité de ce capteur lorsque la pression varie.

1-2– On donne l'expression qui lie la capacité C d'un condensateur à ses caractéristiques géométriques : $C = \epsilon \times \frac{S}{e}$

On effectue une mesure à la pression atmosphérique pour laquelle **e** a la valeur égale à $12 \mu\text{m}$.

Calculer la capacité C du condensateur pour cette pression.

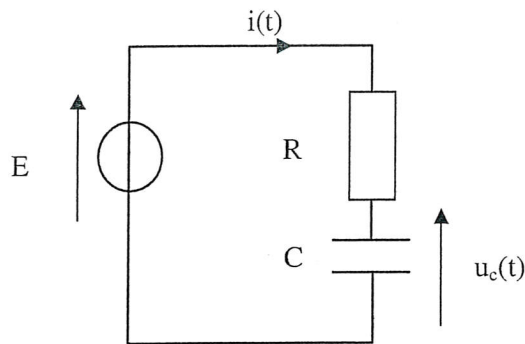
2 – Mesure du temps de réponse à 5 %

Pour une bonne régulation de la pression en méthane contenu dans la cuve, le capteur doit avoir un temps de réponse suffisamment faible de l'ordre de la milliseconde (ms).

Afin de mesurer ce temps de réponse, le capteur est inséré dans le circuit en série **ci-après (page 8/8)** avec une résistance R et un générateur de tension parfait délivrant une tension continue E.

On donne : $R = 135 \text{ M}\Omega$; $E = 5 \text{ V}$.

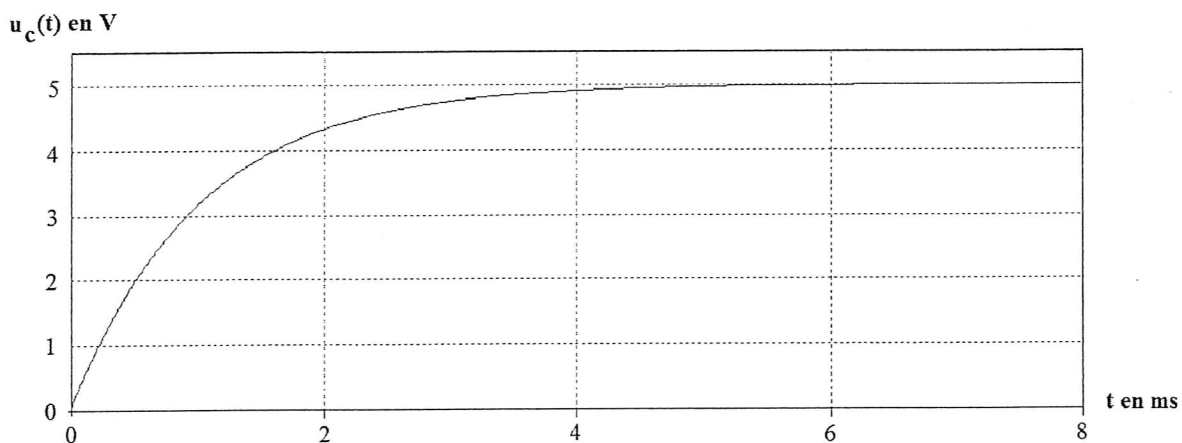
BTS MÉTIERS DE L'EAU		Session 2016	
Sciences physiques – U. 32	Code : MTE3SC	Page : 7/8	



2-1– En appliquant la loi d’additivité des tensions, **établir** l’équation différentielle d’inconnue $u_c(t)$ modélisant la charge du condensateur.

2-2– On admet que la solution de cette équation est de la forme : $u_c(t) = A \times \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$

2-2-1– À partir de l’enregistrement suivant correspondant à la charge du condensateur, **déterminer** graphiquement la valeur de la constante A.



2-2-2– **Nommer** la grandeur τ .

Écrire son expression en fonction des éléments du circuit et **préciser** son unité dans le système international.

2-2-3– **Calculer** sa valeur ou la **déterminer** graphiquement sans préciser la méthode. On prend : $C = 7,4 \text{ pF}$.

2-4– Le temps de réponse à 5 %, noté t_r , est défini comme étant le temps au bout duquel le signal $u_c(t)$ a atteint sa valeur finale à 5 % près.

2-4-1– **Déterminer** le temps de réponse t_r à l’aide de l’enregistrement en précisant la méthode utilisée.

2-4-2– **Vérifier** que l’on obtient : $t_r = 3\tau$.