

TS	Chimie	Le traitement des vestiges du patrimoine sous-marin	Exercice résolu
----	--------	--	-----------------

Énoncé

Un curieux professeur de physique, adepte de plongée sous-marine, cherche à se documenter sur la restauration des objets archéologiques sous-marins. Un trésor a-t-il été découvert ? Les questions sont posées à Phileas Fogg, ingénieur de recherche en sciences des matériaux.

Le professeur : *Quelle est la procédure de restauration pour un objet sous-marin ?*

Phileas Fogg : Par radiographie aux rayons X ou par prélèvement ponctuels, on cherche à déterminer si, sous la « gangue » de concrétions qui entourent l'objet métallique, il reste bien du métal, ainsi que la nature de ce métal. On enlève ensuite les concrétions qui recouvrent l'objet, puis on le stabilise vis-à-vis de la corrosion en déchlorurant sa surface. Un micro-sablage permet ensuite d'enlever les dernières traces de corrosion. La dernière étape consiste à appliquer une finition (cire ou vernis) afin de le protéger définitivement. L'objet a recouvré sa beauté originale.

Données :

- Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
- Volume molaire des gaz : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$
- Couples rédox susceptibles d'intervenir : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_2\text{(g)} - \text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)} - \text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)} - \text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$

A. Première partie : dégagement de la gangue

P : *De quoi est composée la gangue entourant l'objet ?*

P.F : Elle est composée des produits de corrosion de l'objet et des salissures marines. En effet, au bout de quelques heures d'immersion, un bio-film se crée sur l'objet, qui va initier la vie sous-marine. Des micro-algues, puis des algues se déposent dessus. Ensuite, arrivent les sédiments et enfin, les coquillages marins. La gangue est une coquille très dure...

P : *Comment retirez-vous cette gangue ?*

P.F : On perce localement cette gangue jusqu'à atteindre le métal, de façon à pouvoir mettre une électrode en contact. On plonge alors l'objet dans une solution et l'on polarise le métal. À l'interface gangue-métal, il se produit un dégagement de dihydrogène du fait de la décomposition électrolytique de l'eau. L'action mécanique des bulles va lentement soulever les concrétions.

Exemple ci-dessous : élimination de la gangue d'une bombe (canon) russe, échouée en 1780 sur l'Île du Levant (Méditerranée).

2. Présentation de la pièce dans la cuve de traitement

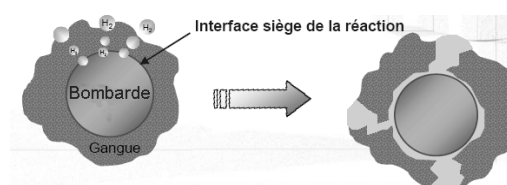
1. Bombe avant traitement



4. Bombe après traitement



3. Modélisation de l'action du traitement



Questions :

1. Le principe du dispositif de traitement est représenté en annexe 1. L'électrolyte utilisé est une solution de potasse ($K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) à 10% en masse : l'électrolyse a donc lieu en milieu basique.

a) Traduire avec des termes propres à l'électrolyse la phrase suivante : « On plonge alors l'objet dans une solution et l'on polarise le métal ».

b) À l'aide du texte, et connaissant la nature de l'électrolyte, déterminer la demi-équation modélisant la transformation qui a lieu à la surface du métal.

c) En déduire la polarité du générateur et l'indiquer sur le schéma. Représenter également les sens de circulation du courant et des électrons. En déduire les noms des électrodes.

2. La notice technique du dispositif indique que l'électrolyse a duré $\Delta t = 700$ h et qu'elle a nécessité un courant d'intensité moyenne $I = 10$ A.

a) Établir la relation déterminant le volume de gaz V qui a permis de « décoller » la gangue.

b) Faire l'application numérique.

B. Deuxième partie : déchloruration

P : Quelle est l'étape suivante ?

P.F : Il s'agit d'enlever les ions chlorure restant, ceux qui ont pénétré dans les produits de corrosion et le métal. En effet, les ions chlorure ont permis la formation de « cristaux » de chlorure de fer III, $FeCl_{3(s)}$. Lorsque l'objet, est à l'air et « dégangé », le chlorure de fer III absorbe l'humidité de l'air. Il se forme notamment de l'oxyde de fer III, $Fe_2O_{3(s)}$ (constituant essentiel de la « rouille ») et de l'acide chlorhydrique, $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$, dont l'action corrosive poursuit l'oxydation du fer.... Il se forme à nouveau du chlorure de fer III... et le cycle se poursuit... Il faut stopper au plus vite ce processus de corrosion.

P : Comment traitez-vous l'objet afin de le « débarrasser » des ions chlorure ?

P.F : Pour cela, on plonge l'objet « dégangé » dans une nouvelle solution électrolytique de potasse, dont le pH est compris entre 13 et 14, afin d'éviter que le métal ne se corrode. On entoure l'objet d'un grillage en inox qui constitue la première électrode de l'électrolyseur, dont l'objet constitue la deuxième électrode. Sous l'effet de la différence de potentiel existant entre les deux électrodes, les ions chlorure vont migrer et vont donc quitter le métal.

P : Le traitement dure-t-il longtemps ?

P.F : Cela dépend de l'objet, de son état de dégradation... mais globalement entre six mois et six ans... En fait, la surface évolue perpétuellement, et il faut surveiller quotidiennement la tension entre les deux électrodes. Il faut de plus vérifier la concentration en ions chlorure. En effet, lorsqu'elle est supérieure ou égale à celle dans le métal, les ions ne peuvent plus sortir et il faut changer d'électrolyte. Le dosage se fait avec du nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$).

Questions :

1. D'où proviennent les ions chlorure que l'on cherche à extraire ?

2. a) Après avoir écrit la demi-équation d'oxydation du fer, écrire l'équation chimique de la réaction traduisant la formation du chlorure de fer III.

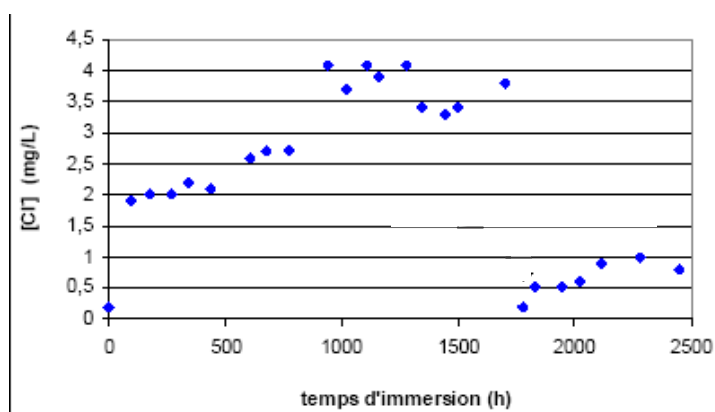
b) Écrire l'équation chimique traduisant la réaction conduisant à la formation de la rouille.

3. En raisonnant sur la migration des porteurs de charge, indiquer, sur le schéma du dispositif d'extraction des ions chlorure (annexe 2), la polarité du générateur et les noms des électrodes (objet à traiter et grillage). Indiquer également le sens de circulation des ions chlorure.

4. a) Écrire l'équation chimique de la réaction du dosage des ions chlorure.
b) Quel(s) est(sont) le(s) produit(s) formé(s) ? Quelle(s) est(sont) leur(s) particularité(s) ?
c) La détermination directe de l'équivalence d'un tel dosage est-elle aisée ?
d) Énoncer la condition d'équivalence pour ce dosage.

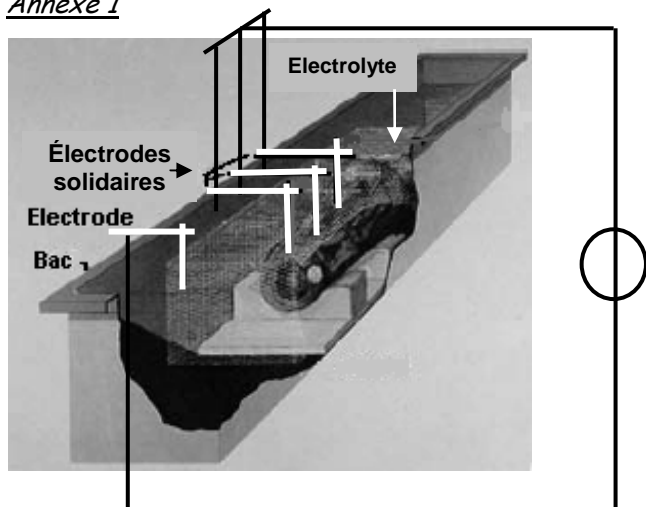
5. Le dosage régulier et quasi quotidien du bain de traitement de la bombarde a permis d'obtenir le graphique ci-dessous donnant l'évolution de la concentration en ions chlorure en fonction du temps d'immersion.

- a) Quelle a été la durée totale du traitement ?
b) Combien de bains a nécessité le traitement ?
c) Quelle est la durée respective de chacun des bains ?

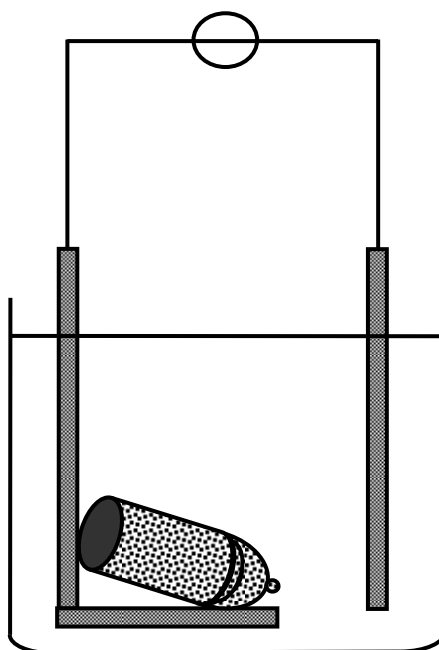


Annexes

Annexe 1



Annexe 2



Corrigé

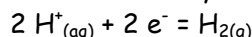
A. Première partie : dégagement de la gangue

1. a) Traduire avec des termes propres à l'électrolyse la phrase suivante : « On plonge alors l'objet dans une solution et l'on polarise le métal ».

On plonge l'objet dans un électrolyte (solution de potasse), et on relie le métal constituant l'objet à un des pôles d'un générateur de tension continue.

b) À l'aide du texte, et connaissant la nature de l'électrolyte, déterminer la demi-équation modélisant la transformation qui a lieu à la surface du métal.

La seule demi-équation permettant la formation de dihydrogène est la réduction de l'eau :

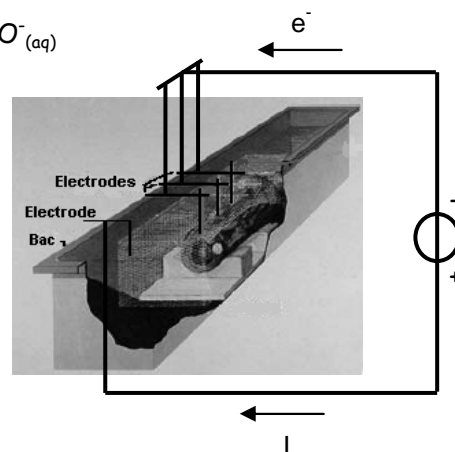


Le milieu étant basique, on obtient : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

c) En déduire la polarité du générateur et l'indiquer sur le schéma.

Représenter également les sens de circulation du courant et des électrons. En déduire les noms des électrodes

La réduction de l'eau a lieu à la cathode : les trois électrodes solidaires sont des cathodes. L'électrode célibataire est l'anode.



2. La notice technique du dispositif indique que l'électrolyse a duré $\Delta t = 700 \text{ h}$ et qu'elle a nécessité un courant d'intensité moyenne $I = 10 \text{ A}$.

a) Établir la relation déterminant le volume de gaz V qui a permis de « décoller » la gangue.

D'après la demi-équation électronique précédente (1.b) : $n(\text{e}^-) = 2 n(\text{H}_2)$

$$\text{Or : } Q = I \cdot \Delta t = n(\text{e}^-) \cdot F \Rightarrow n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$\text{Le volume de dihydrogène formé est : } V = n(\text{H}_2) \cdot V_m \Rightarrow V = \frac{1}{2} \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{F} \cdot V_m$$

b) Faire l'application numérique.

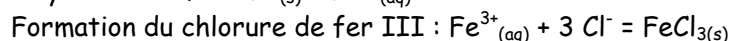
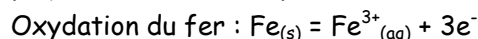
$$\text{Soit : } V = \frac{1}{2} \times \frac{10 \times 7,00 \times 10^2 \times 3,6 \times 10^3}{9,65 \times 10^4} \times 24 = 3,1 \times 10^3 \text{ L}$$

B. Deuxième partie : déchloruration

1. D'où proviennent les ions chlorure que l'on cherche à extraire ?

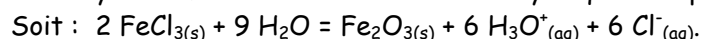
Les ions chlorure proviennent de l'eau de mer (qui contient en grande quantité des ions chlorure et des ions sodium).

2. a) Après avoir écrit la demi-équation d'oxydation du fer, écrire l'équation chimique de la réaction traduisant la formation du chlorure de fer III.



b) Écrire l'équation chimique traduisant la réaction conduisant à la formation de la rouille.

Le chlorure de fer III absorbe l'humidité de l'air : les réactifs sont $\text{FeCl}_{3(\text{s})}$ et H_2O . Il se forme de l'oxyde de fer III et de l'acide chlorhydrique : les produits sont $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ et $(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$.



3. En raisonnant sur la migration des porteurs de charge, indiquer, sur le schéma du dispositif d'extraction des ions chlorure (annexe 2), la polarité du générateur et les noms des électrodes (objet à traiter et grillage). Indiquer également le sens de circulation des ions chlorure.

Les ions chlorure doivent quitter le métal de l'objet à traiter, passent en solution et se dirigent vers l'anode. Ces anions se déplacent dans le même sens que les électrons : l'objet à traiter est donc relié à la borne négative du générateur et constitue la cathode. Le grillage est relié à la borne positive du générateur et constitue l'anode.

4. a) Écrire l'équation chimique de la réaction du dosage des ions chlorure.

Les ions chlorure sont dosés par une solution aqueuse de nitrate d'argent : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$.

b) Quel(s) est(sont) le(s) produit(s) formé(s) ? Quelle(s) est(sont) leur(s) particularité(s) ?

Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent qui a la particularité de noircir à la lumière.

c) La détermination directe de l'équivalence d'un tel dosage est-elle aisée ?

Non car il est difficile de voir pour quel volume précis de solution titrante il ne se forme plus de précipité.

d) Énoncer la condition d'équivalence pour ce dosage.

À l'équivalence, la quantité d'ions argent apportée par le réactif titrant est égale à la quantité initialement présente d'ions chlorure : $n(\text{Cl}^-)_0 = n(\text{Ag}^+)_E$

5. a) Quelle a été la durée totale du traitement ?

La durée totale du traitement est de 2500 h (lecture graphique).

b) Combien de bains a nécessité le traitement ?

Au bout de 1750 heures environ, on constate que la concentration en ions chlorure chute brusquement : c'est à cette date qu'on a changé l'électrolyte. Le traitement a donc nécessité deux bains.

c) Quelle est la durée respective de chacun des bains ?

Le premier bain a duré 1750 h et second : $2500 - 1750 = 750$ h (lectures graphiques).