

AMÉRIQUE DU SUD 2014

Comment restaurer un canon ancien ?

Après des siècles d'immersion dans l'eau de mer, les canons se recouvrent de concrétions marines formant une carapace très dure de quelques centimètres d'épaisseur appelée la « gangue ». Pour restaurer un canon ancien, une entreprise spécialisée réalise la première étape du traitement, une électrolyse d'environ 700 heures, en imposant un courant électrique constant de 7,5 ampères. Le canon, plongé dans un grand bain d'eau salée, constitue la cathode de l'électrolyseur : il apparaît à sa surface un dégagement de gaz qui comprime la gangue, et il devient progressivement possible de séparer celle-ci de la surface du canon.

Le fait de restaurer le canon en retirant la gangue a pour conséquence de le rendre de nouveau sensible à la corrosion.



Document 1 : Couples rédox

Couple	Oxydant	Réducteur
$\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	dichlore (gaz toxique)	ion chlorure
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$	ion fer II	métal fer
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})$	eau	dihydrogène (gaz inflammable)
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	dioxygène	eau

Document 2 : Principe de l'électrolyse

L'électrolyse est un processus au cours duquel de l'énergie électrique est convertie en énergie chimique. Les deux électrodes (conductrices), plongées dans une solution appelée électrolyte, sont reliées aux bornes d'un générateur de courant électrique. La cathode est l'électrode reliée au pôle négatif du générateur, et l'anode l'électrode reliée au pôle positif du générateur.

L'intensité I du courant électrique peut s'exprimer en fonction de la charge électrique Q qui traverse le circuit pendant une durée Δt :

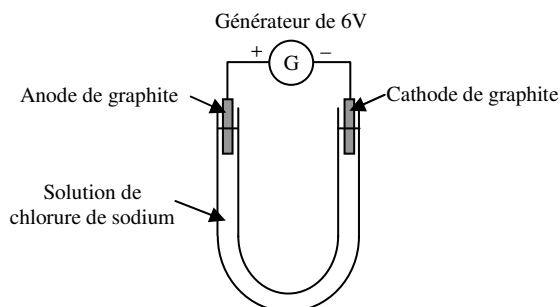
$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

Dans le système international, I s'exprime en ampère (A), Q en coulomb (C) et Δt en seconde (s).

Une mole d'électrons possède une charge électrique $q = 9,65 \cdot 10^4$ C.

Document 3 : Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium

On réalise le montage ci-dessous :



- dès que le courant passe, on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes ;

- après quelques minutes, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à la cathode : elle devient rose ;

- de même, quand on ajoute une goutte d'indigo dans le compartiment anodique, on observe qu'il se décolore.

Question : rapport de sécurité

À partir des documents fournis et de vos connaissances personnelles, produire un « rapport de sécurité » afin d'attirer l'attention du chef d'entreprise de l'usine de restauration sur les risques encourus. Le rapport devra décrire et expliquer en une dizaine de lignes environ et à l'aide d'un schéma, le dispositif permettant de réaliser la restauration du canon en justifiant vos arguments. Vous déterminerez le volume d'un gaz dégagé au cours de cette restauration.

Données :

- L'eau salée contient des ions sodium Na^+ et des ions chlorure Cl^- .
- Les ions sodium ne réagissent ni à la cathode ni à l'anode.
- Le volume molaire (volume d'une mole de gaz) est de $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans les conditions de l'électrolyse.
- La demi-équation électronique du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ est :
$$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$$
- Les ions hydroxyde HO^- sont corrosifs.
- La phénolphtaléine est incolore pour un $\text{pH} < 8,2$; elle est rose pour un $\text{pH} > 10$.
- Une solution aqueuse de dichlore décolore l'indigo.
- On admet qu'au niveau de chaque électrode il ne se produit qu'une seule réaction chimique en même temps.

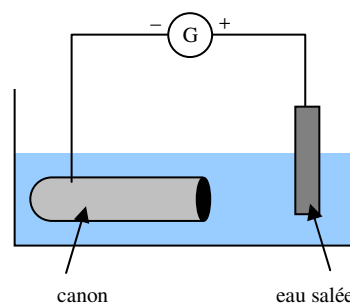
Correction

Avant le rapport

En lisant les documents et les données, on sait que, lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, on a :

- des ions HO^- produits à la cathode : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$
- du dichlore produit à l'anode : $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Le schéma



Calcul d'un volume de gaz dégagé

Au cours de la réaction, il y a autant de moles de H_2 produites que de Cl_2 .

Au cours de 700 h, la charge qui a circulé dans le circuit vaut :
 $Q = I \cdot \Delta t = 7,5 \times 700 \times 3600 = 18,9 \cdot 10^6 \text{ C}$

Soit une quantité de matière d'électrons de : $n_e = Q/q = 196 \text{ mol}$.

D'après les demi-équations, $n(\text{Cl}_2) = n(\text{H}_2) = n_e/2 = 98 \text{ mol}$.

Ceci représente un volume $V = n \cdot V_M = 98 \times 24 = 2,35 \text{ m}^3$

Le rapport (à présenter comme un rapport)

M. Le directeur

Pour procéder à la restauration d'un canon ancien, il faudra le plonger dans de l'eau salée et le connecter à la borne - d'un générateur (car il se trouve à la cathode). Il faudra également utiliser une électrode de graphite reliée à la borne +. Voir schéma ci-dessus.

La restauration d'un canon ancien implique certains risques et nécessite donc certaines mesures de sécurité :

- Il y a un dégagement important ($2,4 \text{ m}^3$) de dichlore, gaz toxique. L'évacuation de ce gaz ainsi que son élimination devront être prévues. Il faudra indiquer clairement aux personnes travaillant dans l'entreprise la présence d'un gaz toxique dans l'enceinte où se déroule l'électrolyse.

-
- Il y a également dégagement du même volume de H_2 , hautement inflammable. Il faudra donc éliminer tout risque d'apparition de flamme ou d'étincelle.
 - La saumure va progressivement devenir très basique, donc caustique. Elle devra donc être manipulée avec précaution après l'électrolyse est être neutralisée avant élimination.