

DM 13 à rendre le vendredi 6/02/26**Protection du littoral par dépôt électrolytique**

La formation de dépôts de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium sur une cathode métallique plongée dans l'eau de mer est un phénomène bien connu que Sir Humphry Davy a décrit dès les années 1840. Depuis quelques décennies, de nombreuses équipes ont cherché à le provoquer de manière contrôlée en réalisant des électrolyses sur des armatures immergées en milieu marin. En effet, le solide ainsi formé peut jouer le rôle de ciment et conduire, en agglomérant des sédiments présents au voisinage du métal, à la constitution de structures minérales capables de protéger des infrastructures portuaires de l'érosion, de favoriser l'installation d'organismes marins et de piéger des polluants présents dans l'eau de mer.

I – Composition de l'eau de mer

La composition de l'eau de mer présente des variations géographiques et en fonction de la profondeur. Le tableau 1 donne un exemple de composition d'une eau de mer artificielle commercialisée pour réaliser des expériences scientifiques.

Sel introduit	Formule	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Concentration ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Chlorure de sodium	NaCl	58,4	26,5
Chlorure de magnésium	MgCl ₂	95,2	2,4
Sulfate de magnésium heptahydraté	MgSO ₄ , 7H ₂ O	246,5	6,75
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ , 2H ₂ O	147,0	1,46
Chlorure de potassium	KCl	74,6	0,73
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	84,0	0,20
Bromure de sodium	NaBr	102,9	0,30
pH = 8,1			

Tableau 1 – Composition d'une eau de mer artificielle (BS2011).

La formation de carbonate de calcium dans l'eau de mer est modélisée par la réaction d'équation :



Q31. Établir le diagramme de prédominance des différentes formes acidobasiques du dioxyde de carbone dissout en fonction du pH. En déduire l'espèce prédominante au pH de l'eau de mer (pH = 8,1).

Q32. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (11).

L'eau de mer est souvent sursaturée en carbonate de calcium, c'est-à-dire que la formation du sel CaCO₃(s) est thermodynamiquement spontanée, mais cinétiquement bloquée.

Q33. Déterminer si c'est le cas de l'eau de mer dont la composition est décrite dans le tableau 1.

Q34. Calculer le pH d'apparition du précipité Mg(OH)₂(s) lorsqu'on ajoute des ions hydroxyde HO⁻ à l'eau de mer étudiée.

II – Électrolyse de l'eau de mer et réactions cathodiques

En vue de réaliser l'électrolyse de l'eau de mer, on commence par étudier les réactions possibles à la cathode en traçant des courbes courant/potentiel dans l'eau de mer pour une cathode en acier. L'eau de mer est à l'équilibre avec l'air (pression partielle de dioxygène $P(\text{O}_2) = 0,20 \text{ bar}$) et contient donc du dioxygène dissout. Un exemple de courbe courant/potentiel obtenue est donné dans la figure 7. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) de potentiel $E_{\text{ref}} = 0,22 \text{ V}$.

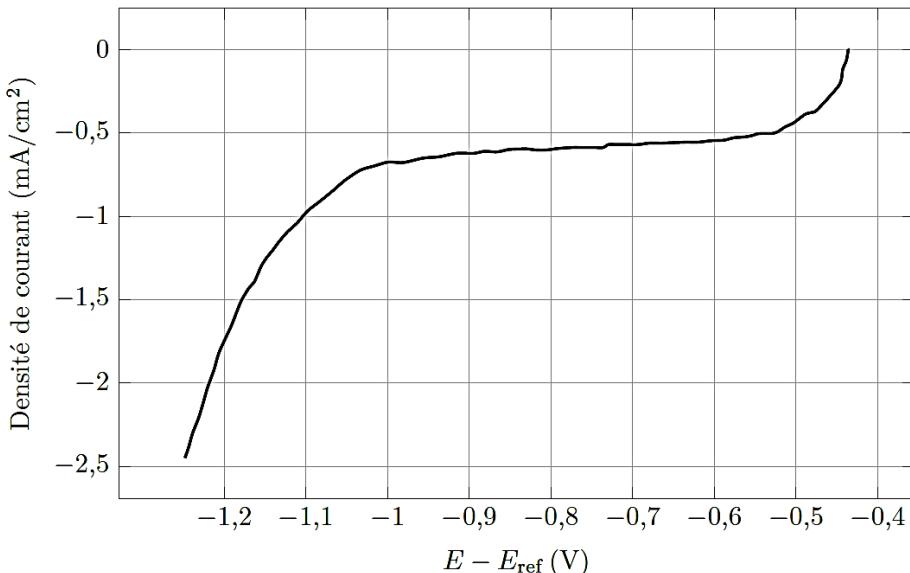


Figure 7 – Courbe courant/potentiel cathodique pour une électrode d'acier.

Q35. Calculer le potentiel d'oxydoréduction à $T = 298 \text{ K}$ du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ au pH de l'eau de mer ($\text{pH} = 8,1$) à l'équilibre avec l'air.

Q36. Calculer de même le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ au pH de l'eau de mer à l'équilibre pour une pression partielle de dihydrogène de 1 bar.

Dans les deux questions suivantes, on ne prend en compte que les réactions électrochimiques impliquant les couples de l'eau sans intervention des autres ions présents dans l'eau de mer.

Q37. Pour chacun des domaines de potentiel ci-dessous, écrire la (les) réaction(s) électrochimique(s) observée(s) et expliquer l'allure de la courbe dans le domaine correspondant :

- (a) $-1,00 \text{ V} < U < -0,45 \text{ V}$;
- (b) $U < -1,00 \text{ V}$.

Q38. Indiquer sur un graphique comment serait modifiée la courbe si elle était tracée avec une eau de mer contenant une plus faible concentration de dioxygène dissout.

On constate que, lorsqu'on applique à une cathode en acier plongée dans de l'eau de mer un potentiel de $-0,80 \text{ V}$ par rapport à l'électrode au calomel saturée, il se forme à sa surface un dépôt dense de carbonate de calcium CaCO_3 , tandis que, pour un potentiel appliqué inférieur à $-1,10 \text{ V}$ par rapport à l'ECS, le dépôt contient à la fois du carbonate de calcium CaCO_3 et de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 .

Q39. Expliquer ces observations.

On étudie à présent l'ensemble de la cellule d'électrolyse. Le métal de l'anode est supposé inoxydable, et la cathode est une plaque d'acier utilisée dans le domaine de potentiel $-1,00 \text{ V} < U < -0,45 \text{ V}$ par rapport à l'électrode au calomel saturée. L'électrolyte est de l'eau de mer.

Q40. Montrer que deux réactions sont envisageables à l'anode.

Q41. Faire un schéma de la cellule d'électrolyse en fonctionnement en indiquant le sens de circulation du courant et la ou les réaction(s) aux électrodes.

III – Structure cristalline du dépôt de carbonate de calcium

La structure cristalline du carbonate de calcium dans le dépôt observé est l'aragonite. La maille correspondante est de type rhomboédrique, c'est-à-dire que tous les angles entre les arêtes de la maille sont égaux à 90° . Les arêtes de la maille sont $a = 496 \text{ pm}$, $b = 797 \text{ pm}$ et $c = 574 \text{ pm}$. L'aragonite est une variété allotropique stable à pression élevée, mais métastable à pression atmosphérique ; la forme la plus stable à pression atmosphérique est la calcite, de masse volumique $\rho = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. On admettra qu'une élévation de pression favorise thermodynamiquement la structure la plus dense.

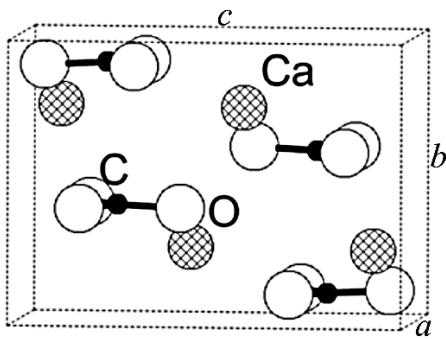


Figure 8 – Représentation de la maille de l’aragonite.

Tous les carbonates de calcium dessinés sur la figure 8 appartiennent en propre à cette maille.

Q42. Donner un schéma de Lewis de l’ion carbonate CO_3^{2-} . On rappelle que le carbone et l’oxygène sont situés respectivement dans la quatrième et la sixième colonne de la deuxième période du tableau périodique des éléments.

Q43. Justifier qualitativement la géométrie plane de l’ion carbonate.

Q44. Préciser la nature des interactions à l’origine de la cohésion de l’aragonite.

Q45. Vérifier, en déterminant la masse volumique de l’aragonite, qu’elle est moins stable que la calcite à basse pression.

Données numériques

- Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante d’Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$
- Constantes de solubilité à 25 °C :

CaCO ₃	Mg(OH) ₂
pK _{S1} = 8,4	pK _{S2} = 10,9

- Constantes d’acidité à 25 °C :

CO ₂ (aq)/HCO ₃ ⁻ (aq)	HCO ₃ ⁻ (aq)/CO ₃ ²⁻ (aq)
pK _{A1} = 6,1	pK _{A2} = 10,2

- Constante d’équilibre de la réaction d’autoprotolyse de l’eau à 25 °C : $K_E = 10^{-14}$
- Potentiels standard à 25 °C :

O ₂ (g)/H ₂ O(laq)	Cl ₂ (g)/Cl ⁻ (aq)	H ⁺ (aq)/H ₂ (g)
E ₁ ^o = 1,23 V	E ₂ ^o = 1,36 V	E ₃ ^o = 0 V

- Masses molaires :

CaCO ₃	O ₂
100,1 g · mol ⁻¹	32,0 g · mol ⁻¹