

D.S. de chimie PSI 3

Lundi 16 juin 2025 - Durée 1h00

**Vous devez écrire au stylo bic bleu ou noir. L'utilisation d'un correcteur est interdite.**

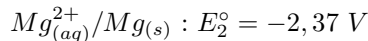
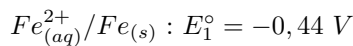
**Problème 1 : Entretien d'un chauffe-eau : la corrosion**

Un chauffe-eau à accumulation, ou cumulus, est un réservoir en acier muni d'une résistance chauffante, permettant de stocker une grande quantité d'eau chaude pour la consommation quotidienne d'un foyer.

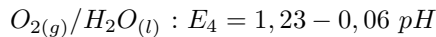
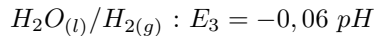
Ce stockage présente toutefois l'inconvénient du risque de corrosion de la cuve en acier, qui nuit à la durée de vie de l'appareil.

**Données :**

— potentiel standard à 298 K à  $pH = 0$  :



— équation de la frontière des couples de l'eau à 298 K pour lesquelles les conventions sont telles que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar :



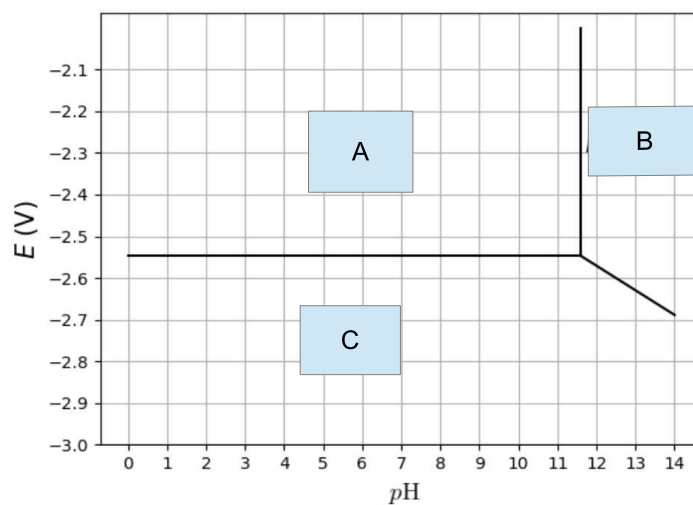
La cuve d'un chauffe-eau est en acier, qui est un alliage essentiellement constitué de fer.

Pour  $7 < pH < 9$ , le fer solide  $Fe_{(s)}$  réagit avec l'eau, ce qui conduit à la formation d'ions fer(II)  $Fe_{(aq)}^{2+}$  (réaction R1). Les ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$ , à leur tour, réagissent avec le dioxygène  $O_{2(g)}$  pour former de la rouille  $Fe_2O_{3(s)}$  (réaction R2).

1. Écrire l'équation de la réaction (R1), en tenant compte du pH.
2. Écrire l'équation de la réaction (R2), en tenant compte du pH.

La première protection de la cuve contre la rouille est son émaillage, mais l'émail possède naturellement des micro-porosités où la corrosion peut s'amorcer. C'est pourquoi on trouve dans tout chauffe-eau un système de protection supplémentaire contre la corrosion. Une possibilité réside en la présence d'une électrode de magnésium dite « sacrificielle ».

On s'intéresse à la stabilité du magnésium solide  $Mg_{(s)}$  dans l'eau. On considère les espèces  $Mg_{(s)}$ ,  $Mg_{(aq)}^{2+}$  et  $Mg(OH)_{2(s)}$  dans le diagramme potentiel-pH du magnésium ci-dessous, établi avec une concentration de tracé de  $C_T = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

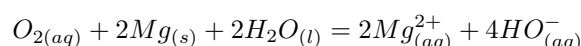


3. Attribuer les domaines A, B, C du diagramme aux différentes espèces du magnésium énumérées ci-dessus. Justifier.
4. Déterminer grâce au diagramme la valeur du produit de solubilité  $K'_s$  de  $Mg(OH)_{2(s)}$ .
5. Déterminer, par le calcul, le coefficient directeur de la droite frontière séparant les domaines B et C.

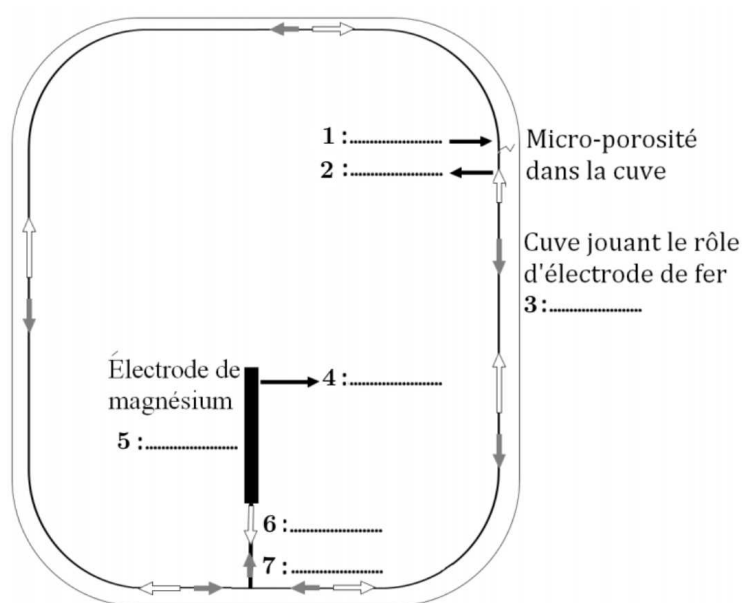
6. Dans les données fournies au début, sont fournies les « équations de frontière des couples de l'eau ». Retrouver les expressions de ces équations de frontière.
7. D'après ces frontières de stabilité de l'eau, conclure quant à la stabilité thermodynamique du magnésium dans l'eau. Écrire les équations qui devraient se produire lorsque du magnésium est immergé dans l'eau, selon les conditions de pH. Il faudra s'aider de la superposition des diagrammes  $E - pH$  de l'eau et du magnésium.
8. En réalité, à moins d'être en milieu très acide, les réactions précédentes ne sont pas observées. Pour quelle raison, selon vous ?

La cuve d'un chauffe-eau en acier est ainsi reliée à une électrode sacrificielle de magnésium qui plonge dans l'eau de la cuve. Le métal le plus réducteur sert alors d'anode et le moins réducteur de cathode. La surface de la cathode se charge en électrons et, à l'interface cathode/eau, le dioxygène dissous dans l'eau de la cuve  $O_{2(aq)}$  se réduit, le métal restant intact.

L'équation de la réaction qui se produit au sein de la cuve est :



Ce phénomène est analogue à une pile en court-circuit, dont un schéma est fourni sur la figure suivante :



9. Rappeler la définition d'une anode.
10. Quel rôle joue l'électrode de magnésium : anode ou cathode ?
11. En déduire la demi-équation d'oxydoréduction qui se déroule au niveau de l'anode et celle qui se déroule au niveau de la cathode.
12. Associer à chaque numéro de 1 à 7 de la figure ci-dessus le terme manquant sur les lignes en pointillés, en choisissant parmi les termes suivants : anode ; cathode ; sens des électrons ; sens du courant électrique ;  $Mg^{2+}_{(aq)}$  ;  $O_{2(aq)}$  ;  $HO^-_{(aq)}$ .
13. Justifier le nom d'électrode sacrificielle donné à l'électrode de magnésium.

Au bout d'un certain temps, l'électrode a totalement disparu et le chauffe-eau ne dispose plus de système de protection : la corrosion peut survenir. L'électrode doit donc être changée régulièrement. La fréquence de remplacement varie selon le type d'eau et peut aller de quelques mois à plusieurs années. Il est donc difficile de connaître précisément le besoin de remplacement, mais il est cependant possible de l'estimer :

14. Au contact du magnésium, la cuve est parcourue par une densité de courant de l'ordre de  $j = 50 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ . Estimer la durée de vie de l'électrode de magnésium.

**Données relatives à la question 14 :**

- surface intérieure de la cuve de chauffe-eau :  $S_c = 3,0 \text{ m}^2$
- électrode de magnésium : volume  $V = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$
- masse molaire du magnésium :  $M(Mg) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- masse volumique du magnésium :  $\rho(Mg) = 1,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 1 Faraday :  $F = N_a e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 1 jour =  $86400 \text{ s}$