

TD 18 - Diagrammes potentiel-pH

1 Diagramme du silicium - II

On donne sur la figure 1 le diagramme E-pH du silicium à $T = 298\text{ K}$. Les espèces présentes sont $\text{Si}_{(\text{s})}$, $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$, H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Les pH des points remarquables sont les suivants :

$$\text{pH}(D) = 0,0 \quad ; \quad \text{pH}(E) = 9,8 \quad ; \quad \text{pH}(F) = 13,1 \quad ; \quad \text{pH}(G) = 14,0 \quad (1)$$

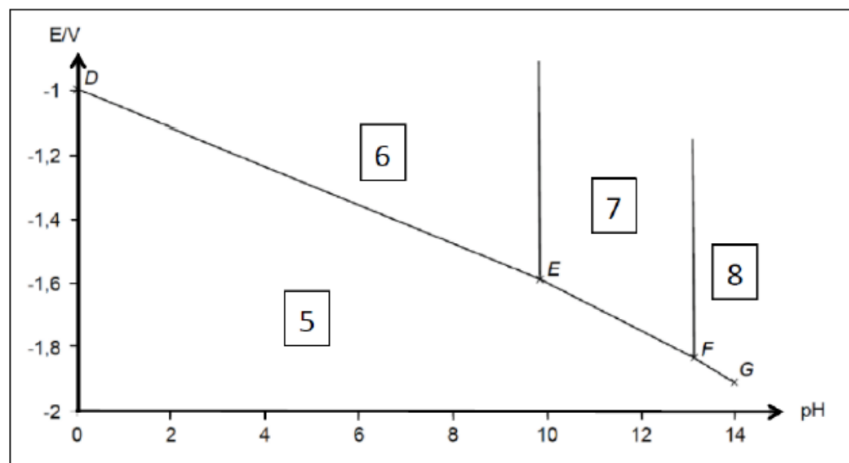


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH du silicium

1. En justifiant votre réponse, affecter à chaque domaine du diagramme numéroté de 5 à 8 l'espèce correspondante.
2. Déterminer, en le justifiant, la valeur des constantes d'acidités pK_{a1} et pK_{a2} des deux couples acido-basiques du système étudié.
3. Donner la demi-équation correspondant au couple rédox 7/5, puis celle du couple 8/5.
4. En utilisant la relation de Nernst pour ces deux couples, calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

2 Chauffe-eau et électrode sacrificielle (CCINP 2021) - III

La cuve d'un chauffe-eau est en acier, qui est un alliage essentiellement constitué de fer. Au contact de l'eau, la cuve peut subir un phénomène de corrosion. En milieu basique, le fer solide $\text{Fe}_{(\text{s})}$ réagit avec l'eau puis le dioxygène $\text{O}_{2(\text{g})}$ pour former de la rouille $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$.

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 ».

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est montré sur la figure 2. Les espèces présentes sur ce diagramme sont $\text{Mg}_{(s)}$, $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$. Au niveau des frontières, la concentration en espèce dissoute contenant du magnésium vaut la concentration de trace $C_t = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

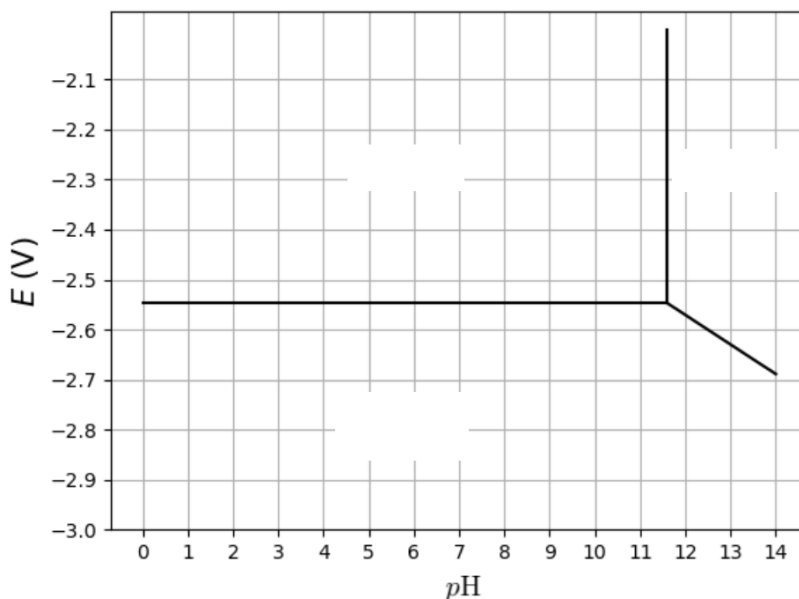


FIGURE 2 – Diagramme potentiel-pH du magnésium, la concentration de trace est $C_t = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

On donne les potentiels standards suivants

$$E^0(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V} \quad ; \quad E^0(\text{Mg}^{2+}_{(aq)}/\text{Mg}_{(s)}) = -2,37 \text{ V} \quad (2)$$

1. Placer les différentes espèces contenant du magnésium sur le diagramme, en justifiant précisément votre réponse.
2. Déterminer en utilisant la relation de Nernst l'équation de la frontière séparant $\text{Mg}_{(s)}$ et $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$. Est-ce en accord avec le diagramme ?
3. Déterminer la pente de la frontière séparant $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mg}_{(s)}$.

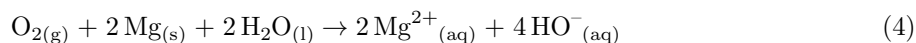
Les équations des frontières des couples de l'eau, à $T = 298 \text{ K}$ sont

$$\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)} : E_1 = -0,06\text{pH} \quad ; \quad \text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)} : E_2 = 1,23 - 0,06\text{pH} \quad (3)$$

4. Conclure sur la stabilité du magnésium dans l'eau, et dans l'eau en présence de dioxygène.
5. Entre le fer $\text{Fe}_{(s)}$ et le magnésium $\text{Mg}_{(s)}$, quel métal est le plus réducteur ?

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. Le métal de l'anode est oxydé sous sa forme ionique. La surface de la cathode se charge en électrons. À l'interface cathode/eau, le dioxygène dissous dans l'eau de la cuve $\text{O}_{2(g)}$ se réduit mais le métal reste intact.

6. En déduire qui entre la cuve en fer et l'électrode de magnésium joue le rôle de cathode et qui joue le rôle d'anode.
7. Donner ainsi les demi-équations se passant à chaque électrode, en milieu basique.
8. Montrer alors que l'équation de la réaction totale qui se produit au sein de la cuve est



9. Un schéma de la cuve du chauffe-eau est présenté sur la figure 3. Sur ce schéma, associer à chaque numéro de 1 à 7 le terme manquant, en choisissant parmi les termes suivants : anode, cathode, sens des électrons, sens du courant électrique, $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{O}_{2(\text{g})}$ et $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$

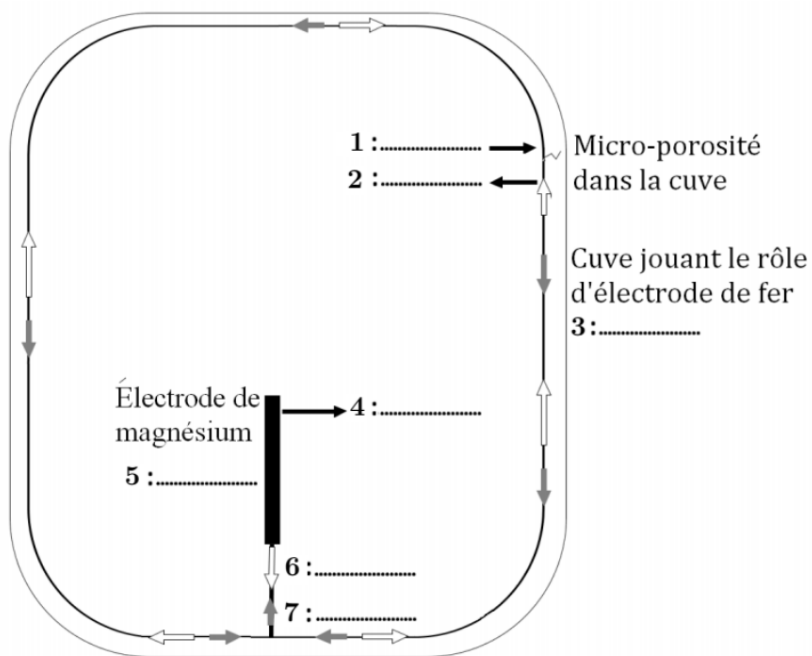


FIGURE 3 – Schéma de la cuve du chauffe-eau

10. Justifier le nom d'électrode sacrificielle donné à l'électrode de magnésium.