

Devoir en temps libre n° 11

Détermination de la formule des ions mercureux en solution aqueuse

En solution aqueuse, les ions mercureux Hg^+ s'associent les uns aux autres pour former une entité de formule Hg_n^{n+} , où n est un entier. La réaction est totale. Le but de l'exercice est de déterminer la valeur de cet entier n . Pour cela, on réalise la pile suivante, à 25°C :



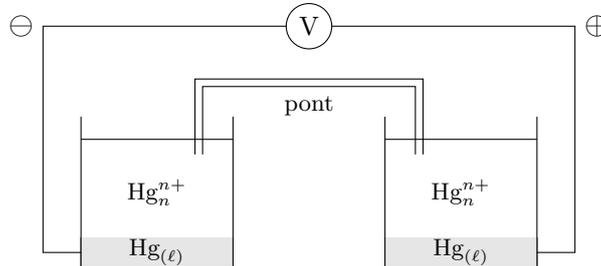
Les concentrations $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont les concentrations introduites de perchlorate de mercure (I) HgClO_4 dans les compartiments de gauche et de droite. Le perchlorate de mercure (I) se dissout intégralement en ions perchlorate ClO_4^- et en ions mercureux Hg^+ . Les ions perchlorate ne jouent aucun rôle oxydoréducteur. On mesure la force électromotrice de la pile à courant nul : $e = 18,3 \text{ mV}$.

1. Représenter schématiquement la pile.
2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de formation de Hg_n^{n+} à partir de Hg^+ . Quelle est la concentration en Hg_n^{n+} dans chaque compartiment ?
3. Sachant qu'à chaque électrode de mercure, le couple qui échange les électrons est $\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}_{(\ell)}$, établir une relation entre la force électromotrice e mesurée à courant nul, n , C_1 et C_2 .
4. Calculer n .

Corrigé du devoir en temps libre n° 11

éléments de correction

1. Le mercure métallique constitue une nappe liquide au fond du compartiment, du fait de sa densité supérieure à 1.



2. L'équation-bilan de la réaction est : $n \text{Hg}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}_n^{n+}$. Comme la réaction est totale, le compartiment de gauche contient des ions Hg_n^{n+} à la concentration C_1/n et le compartiment de droite contient des ions Hg_n^{n+} à la concentration C_2/n .

3. La demi-équation électronique associée au couple $\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}_{(l)}$ est : $\text{Hg}_n^{n+} + ne^- = n \text{Hg}_{(l)}$. Le potentiel pris par une électrode à laquelle ce couple échange des électrons est :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Hg}_n^{n+}]}{a_{\text{Hg}}^n}$$

où E° est le potentiel standard du couple $\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}_{(l)}$. Le mercure étant un liquide pur, son activité vaut 1 ; en utilisant la réponse à la question précédente, on en déduit les potentiels des électrodes de gauche et de droite :

$$E_g = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{C_1}{n} \quad \text{et} \quad E_d = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{C_2}{n}$$

Le potentiel le plus élevé est celui qui correspond à la concentration la plus grande, soit E_d . La force électromotrice est donc :

$$e = E_d - E_g = \frac{0,06}{n} \left(\log \frac{C_2}{n} - \log \frac{C_1}{n} \right) = \frac{0,06}{n} \times \log \frac{C_2}{C_1}$$

4. Il suffit d'isoler n de la relation précédente :

$$n = \frac{0,06}{e} \times \log \frac{C_2}{C_1} = \frac{0,06}{0,0183} \times \log \frac{10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-3}}$$

L'application numérique donne 1,97, soit $n = 2$. Les ions mercureux existent en solution aqueuse sous forme d'un dimère Hg_2^{2+} .