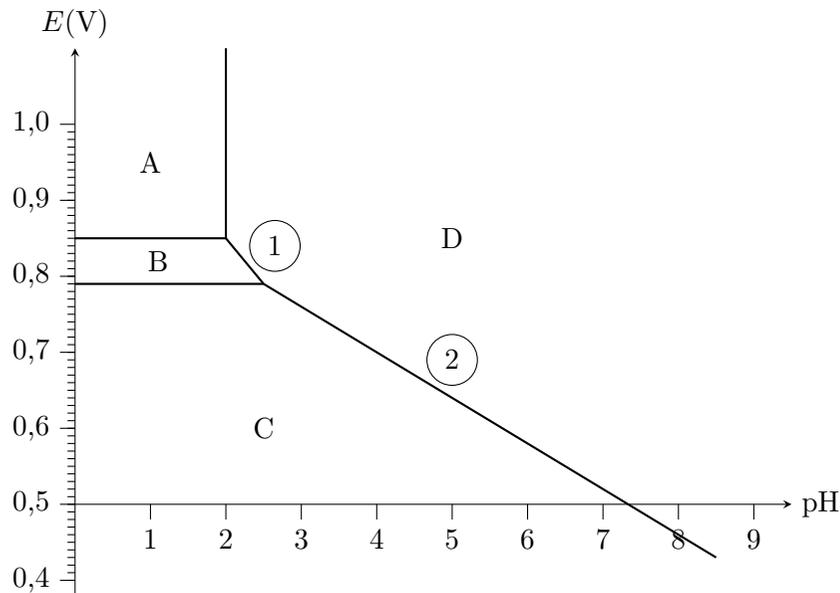


4 Diagramme E - pH du mercure

Le document ci-dessous représente le diagramme E - pH de l'élément mercure à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration de tracé est $C_{tra} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$. La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atome de mercure.
- En ne considérant que les quatre espèces chimiques suivantes : $\text{Hg}(\ell)$ (liquide pur), $\text{HgO}(\text{s})$ (oxyde de mercure), $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Hg}_{2(aq)}^{2+}$.



1. Identifier chacun des domaines repérés de A à D, en précisant s'il s'agit d'un domaine de prédominance ou d'un domaine d'existence.

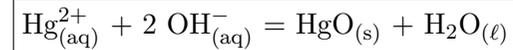
On commence par dresser un schéma en portant en ordonnée les nombres d'oxydation et, pour chaque n.o., en classant les espèces :

- soit il s'agit de couples acide/base : dans ce cas les espèces les plus acides sont à gauche et celles qui sont le plus basique sont à droite ;
- soit il s'agit d'un solide et d'un de ses ions : dans ce cas l'espèce contenant le plus d'oxygène (qui provient des ions OH^-) est à droite (puisque les OH^- sont plus présents en milieu basique).

Cette organisation spatiale reflète exactement celle du diagramme E - pH et permet d'identifier les différentes espèces :

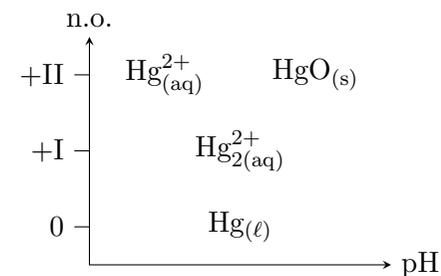
- n.o. = +II : $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{HgO}(\text{s})$
- n.o. = +I : $\text{Hg}_{2(aq)}^{2+}$;
- n.o. = 0 : $\text{Hg}(\ell)$;

De plus $\text{HgO}(\text{s})$ et $\text{Hg}_{(aq)}^{2+}$ sont respectivement un solide et un de ses ions. Il ne s'agit pas d'un couple acido-basique car aucune des deux espèces ne contient de proton H^+ . Ces deux espèces sont liées par un équilibre de précipitation/dissolution qui s'écrit :

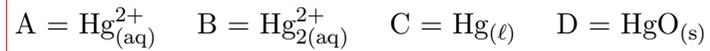


Ainsi, à pH peu élevé, $\text{HgO}(\text{s})$ n'existe pas (le produit de solubilité n'est pas atteint).

On en déduit le schéma préliminaire :



qui conduit à l'identification :



- Pour les espèces dissoutes $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$, ce sont des *domaines de prédominance* ;
- Pour les espèces solide $\text{HgO}_{(\text{s})}$ et liquide $\text{Hg}_{(\ell)}$, ce sont des *domaines d'existence*.

2. Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standards E_1^0 et E_2^0 des couples $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}$.

- Couple $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$: $2 \text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$

$$E = E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] C^0} \right)$$

Sur la frontière, nous avons simultanément :

$$[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] + 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = 2 [\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}]$$

ce qui conduit à :

$$\left[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+} \right] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \text{et} \quad \left[\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+} \right] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

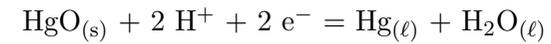
et donc :

$$E_{\text{front}} = E_1^0 + 0,03 \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{C^0} \right)$$

Sur le diagramme E-pH, il s'agit d'une droite horizontale et on lit : $E_{\text{front}} = 0,85 \text{ V}$, ce qui donne :

$$E_1^0 = 0,85 - 0,03 \log(10^{-2}) = 0,91 \text{ V}$$

- Couple $\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}$:



$$E = E_2^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(C^0)^2} \right) = E_2^0 - 0,06 \text{ pH}$$

Dans ce cas particulier on obtient **directement l'équation de la frontière** :

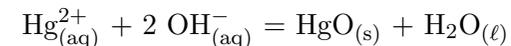
$$E_{\text{front}} = E_2^0 - 0,06 \text{ pH}$$

On peut utiliser par exemple le point noté $m(2.5 ; 0,79)$ sur le diagramme (extrémité de la frontière) :

$$0,79 = E_2^0 - 0,06 \times 2.5 \quad \text{d'où} \quad E_2^0 = 0,94 \text{ V}$$

3. Déterminer l'équation - bilan de la réaction $A \rightarrow D$ (qu'on équilibrera avec des ions OH^-) et déterminer le produit de solubilité correspondant.

Il s'agit de la réaction de précipitation déjà écrite à la question 1. :



Son produit de solubilité est (par définition) :

$$K_s = \frac{[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] [\text{OH}_{(\text{aq})}^-]^2}{(C^0)^3}$$

L'autoprotolyse de l'eau permet d'écrire :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] [\text{OH}_{(\text{aq})}^-]}{(C^0)^2} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{OH}_{(\text{aq})}^-]}{C^0} = K_e \frac{C^0}{[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]}$$

ce qui conduit à :

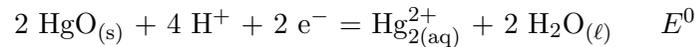
$$K_s = K_e \frac{[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] C^0}{[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]^2}$$

Sur la frontière séparant $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{HgO}_{(\text{s})}$, on a simultanément : $[\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}] = C_{\text{tra}}$ et $\text{pH} = 2$ donc $[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il vient :

$$K_s = 10^{-14} \times \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 10^{-12}$$

4. Quelles sont les pentes des segments 1 et 2 ? Vérifier la concordance sur le diagramme.

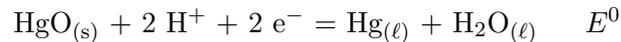
- Segment 1 : couple $\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}$



$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}] (C^0)^3} \right) \\ &= E^0 - 0,12 \text{ pH} + 0,03 \log \left(\frac{C^0}{[\text{Hg}_{2(\text{aq})}^{2+}]} \right) \end{aligned}$$

La pente est donc égale à $-0,12 \text{ V/pH}$

- Segment 2 : couple $\text{HgO}_{(\text{s})}/\text{Hg}_{(\ell)}$



$$E = E^0 + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(C^0)^2} \right) = E^0 - 0,06 \text{ pH}$$

La pente est donc égale à $-0,06 \text{ V/pH}$

5. On donne $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$. Représenter les deux droites limitant le domaine de stabilité de l'eau. Le mercure est-il stable en solution aqueuse ?

Les deux droites associées aux deux couples de l'eau sont :

- Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: $E = -0,06 \text{ pH}$
- Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

On constate que la zone d'existence du mercure $\text{Hg}_{(\ell)}$ est située en grande partie entre ces deux droites : **le mercure est donc stable en solution aqueuse.**