

Corrigé du DM n°15
 Diagrammes E - pH

1 Diagramme E - pH du mercure

La figure 1 représente le diagramme E - pH de l'élément mercure à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration de tracé est $C_{\text{tra}} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$. 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), $\text{HgO}_{(s)}$ (oxyde de mercure), $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})}$.

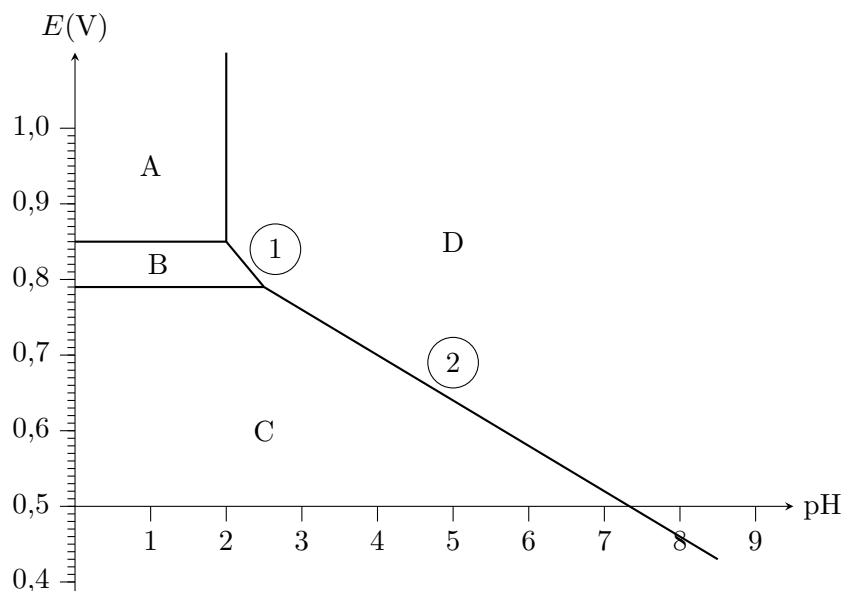
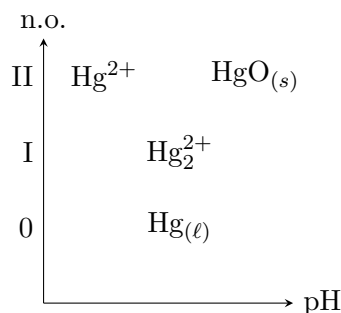


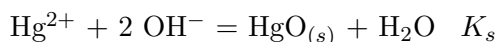
FIGURE 1 – Diagramme potentiel - pH du mercure

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 construire un tableau en portant en ordonnée les nombres d'oxydation de l'élément Hg dans chaque espèce et en abscisse le pH. On obtient :



La relation entre Hg^{2+} et $\text{HgO}_{(s)}$ est celle d'un équilibre de précipitation (ou de dissolution, cela dépend du sens dans lequel on considère cet équilibre). L'équation-bilan associée à la précipitation est :



de constante d'équilibre K_s . En posant $\omega = [\text{OH}^-]/C^o$, on sait d'après le cours de MPSI que, tant que $[\text{Hg}^{2+}]\omega^2 < K_s$, le solide HgO n'apparaît pas. Cette inégalité est réalisée par les petites concentrations en OH^- , donc les grandes concentrations en H_3O^+ (puisque $\omega h = K_e$, produit ionique de l'eau, avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]/C^o$), c'est à dire dans les milieux acides.

Le tableau précédent reflète l'organisation spatiale du diagramme E-pH. On en déduit que :

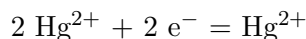
$$\boxed{\text{A} = \text{Hg}^{2+}; \quad \text{B} = \text{Hg}_2^{2+}; \quad \text{C} = \text{Hg}_{(\ell)} \quad \text{et} \quad \text{D} = \text{HgO}_{(s)}}$$

Dans le cas d'espèces dissoutes comme Hg^{2+} et Hg_2^{2+} , ce sont des *zones de prédominance*. Dans le cas d'espèces solide $\text{HgO}_{(s)}$ ou liquide $\text{Hg}_{(\ell)}$ ce sont des *zones d'existence*.

2. Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standards E_1^o et E_2^o des couples $\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{HgO}_{(s)}/\text{Hg}_{(\ell)}$.

On écrit les demi-équations électroniques associées aux deux couples :

- Couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$:



$E_1 = E_1^o + 0,03 \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}] C^o} \right)$. Sur la frontière séparant ces deux espèces on a à la fois :

$$[\text{Hg}^{2+}] + 2 [\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{tra}} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}^{2+}] = 2 [\text{Hg}_2^{2+}]$$

ce qui conduit à :

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

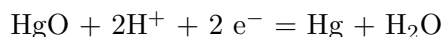
Le potentiel de frontière vérifie donc :

$$E_{1,\text{front}} = E_1^o + 0,03 \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{C^o} \right) = E_1^o - 0,06$$

Il s'agit d'une frontière horizontale dont on lit l'ordonnée sur le diagramme : $E_{1,\text{front}} = 0,85 \text{ V}$. On en déduit :

$$\boxed{E_1^o = 0,91 \text{ V}}$$

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



et donc : $E_2 = E_2^o + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{(C^o)^2} \right)$. On obtient ici directement l'équation de la frontière :

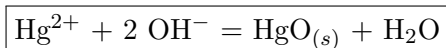
$$E_{2,\text{front}} = E_2^o - 0,06 \text{ pH}$$

On lit sur le diagramme qu'en $\text{pH} = 7,3$, $E_{2,\text{front}} = 0,5 \text{ V}$, ce qui conduit à :

$$\boxed{E_2^o = 0,94 \text{ V}}$$

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

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



dont la constante d'équilibre K^o est justement l'inverse du produit de solubilité $K^o = 1/K_s$. La loi d'action des masses (LAM) conduit à :

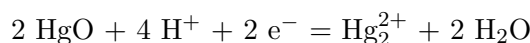
$$\frac{1}{K_s} = \frac{(C^o)^3}{[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]C^o K_e^2}$$

Sur la frontière on a à la fois : $[\text{Hg}^{2+}] = C_{\text{tra}}$ et $\text{pH}_{\text{front}} = 2$, d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit que :

$$\boxed{K_s = \frac{10^{-2} \times 10^{-28}}{10^{-4}} = 10^{-26}}$$

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

Le segment 1 correspond à la frontière entre Hg_2^{2+} et HgO . On écrit la demi-équation électronique :



donc :

$$E = E^o + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Hg}_2^{2+}](C^o)^3} \right)$$

Sur la frontière on a $2[\text{Hg}_2^{2+}] = C_{\text{tra}}$ d'où le potentiel de frontière :

$$\boxed{E_{\text{front}} = E^o + 0,03 \log \left(\frac{2C^o}{C_{\text{tra}}} \right) - 0,12 \text{ pH}}$$

On remarque donc que la pente est de $-0,12 \text{ V/pH}$.

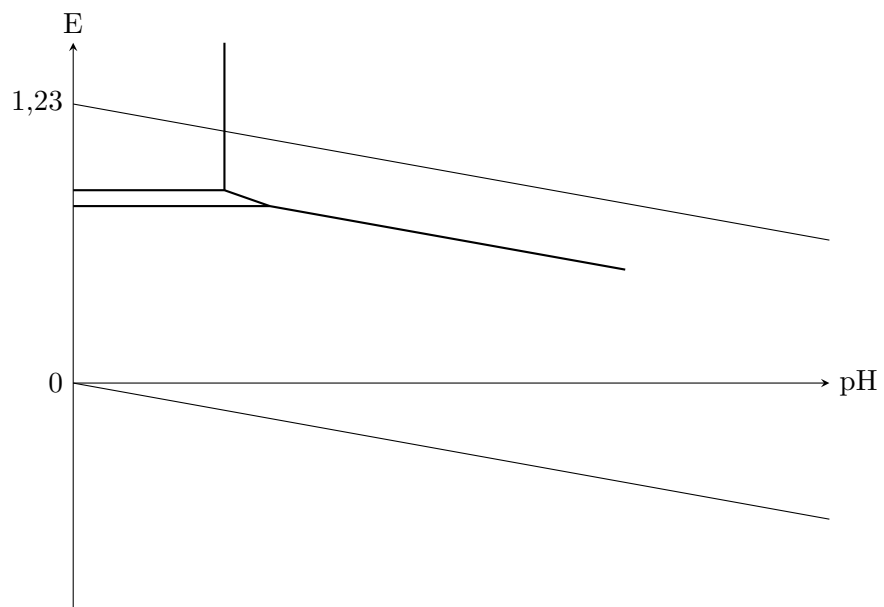
Le segment 2 correspond à la frontière entre $\text{Hg}_{(\ell)}$ et HgO dont l'équation de frontière a déjà été écrite à la question 2. On avait obtenu :

$$\boxed{E_{2,\text{front}} = E_2^o - 0,06 \text{ pH}}$$

d'où une pente de $-0,06 \text{ V/pH}$.

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

Les deux droites de l'eau sont $E = -0,06 \text{ pH}$ pour le couple $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.



On remarque que toutes les espèces ont une partie ou bien la totalité de leur zone d'existence ou de prédominance située dans la zone de stabilité de l'eau (qui est la région située entre les deux droites précédentes) : toutes les espèces sont donc stables en solution aqueuse.