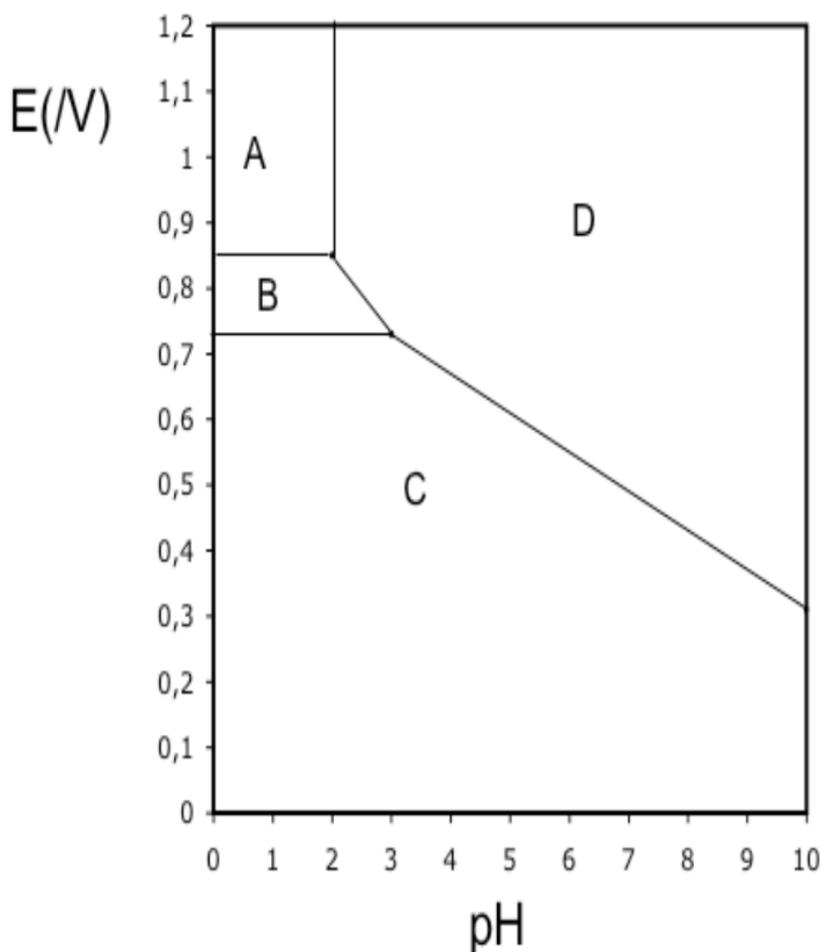


CHIMIE : LE MERCURE

calculatrice interdite

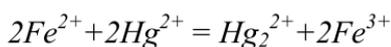
Nous allons à présent nous intéresser au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessous à 25°C avec une concentration totale en mercure en solution de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, les frontières entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations respectives. Les espèces considérées sont $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$.



les coordonnées (pH ; E) du point commun aux domaines A, B et D sont (2,00 ; 0,85) et celles du point commun à B, C et D sont (3,00 ; 0,73).

- 4- A quoi correspond chaque domaine ? Justifier.
- 5- Déterminer à l'aide du diagramme les potentiels standard des couples $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ à 25°C.
- 6- A quelle réaction correspond la frontière entre A et D ? Calculer la constante d'équilibre correspondante.
- 7- Justifier la valeur de la pente de la droite séparant les domaines B et D.
- 8- Que se passe-t-il si on met en présence le mercure liquide avec un acide fort (en supposant l'anion inerte) ? Justifier. Citer un autre métal ayant le même comportement.

On s'intéresse à présent à la cinétique de la réaction de réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme $v = k[\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées) :

Expérience n°1 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	3	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

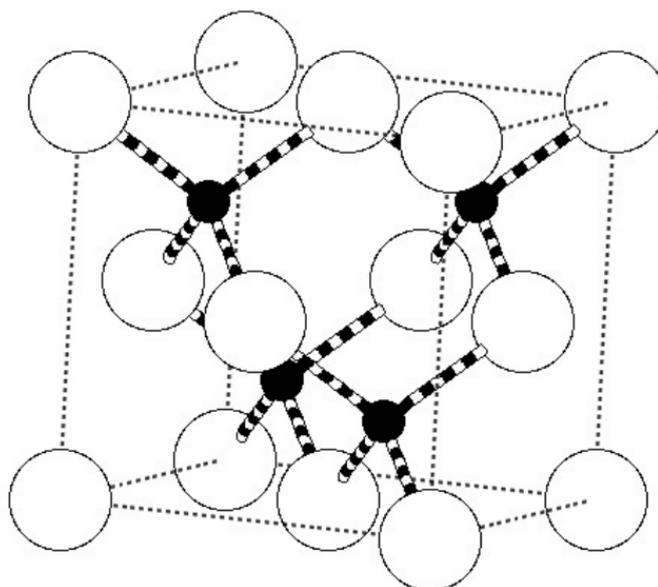
$t(\text{u.a.})$	0	1	2	4	∞
$[\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

9- Expliquer l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la seconde.

10- Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.

11- Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient $p=q=1$.

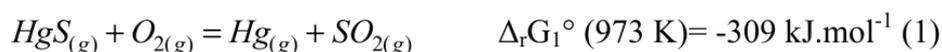
Le minerai le plus important pour l'obtention de mercure est le cinabre de formule HgS . Il existe également une variété de même formule, le métacinabre, qui a la même structure que la blende ZnS : les atomes de soufre (en blanc) sont en empilement de type cubique à faces centrées, ceux de mercure (en noir) occupent la moitié des sites tétraédriques.



12- Donner l'expression du paramètre de maille a du métacinabre en fonction de $M(\text{HgS})$, N_A (nombre d'Avogadro) et ρ (masse volumique).

13- Numériquement, on trouve $a = 650 \text{ pm}$. Calculer le rayon ionique de Hg^{2+} . Donnée : $r(\text{S}^{2-}) = 170 \text{ pm}$

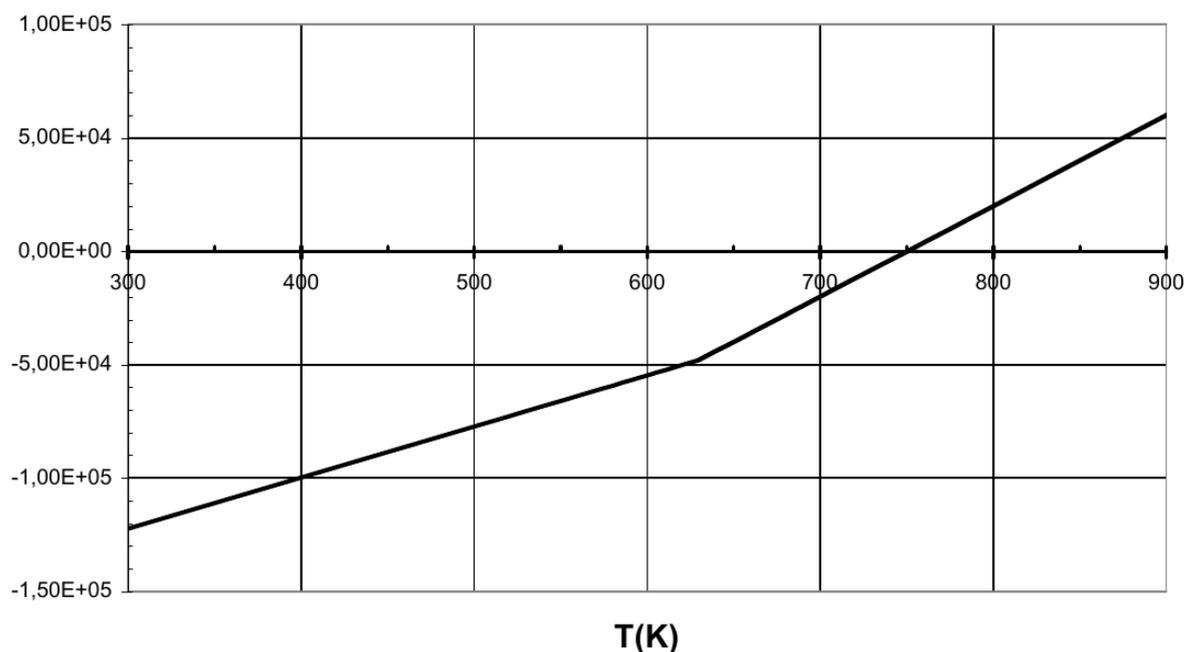
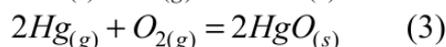
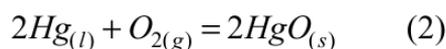
14- A une température supérieure à $580 \text{ }^\circ\text{C}$ et à la pression atmosphérique, le cinabre se sublime de manière spontanée. La réaction globale de grillage à 700°C s'écrit :



15- Déterminer la variance du système, la commenter.

16- On considère que le système est composé initialement d'une mole de HgS et d'une certaine quantité d'air amenant une mole de O_2 . Déterminer l'avancement maximal de la réaction à $T=700^\circ\text{C}$. On prendra $p^0 = 1 \text{ bar}$. Conclure.

Nous allons à présent nous intéresser à la stabilité de l'oxyde $\text{HgO}_{(s)}$ qui peut se former lors du grillage. La figure suivante représente les diagrammes d'Ellingham, donnant la variation d'enthalpie standard de réaction d'oxydation du mercure par le dioxygène, ramenée à une mole de dioxygène gazeux.



17- Affecter à chaque portion linéaire la réaction correspondante. Justifier.

18- Exprimer l'affinité chimique de la réaction (2) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ(T)$ de la réaction, de la pression P_{O_2} en dioxygène et de la température T .

19- Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous la pression en O₂ dans l'air atmosphérique $P_{O_2} = 0,2$ bar ? Justifier à l'aide d'un calcul approché.

20- Etablir à partir des données l'expression littérale de $\Delta_r G_3^0(T)$, enthalpie libre standard de la réaction (3). Vérifier la cohérence avec le graphe.

21- En s'appuyant sur le diagramme, déterminer la condition sur la température pour favoriser l'obtention de mercure (gaz) à partir de l'oxyde.

22- Dans une enceinte initialement vide de volume $V=10$ L, on introduit 2 moles de HgO et on chauffe à $T=480^\circ\text{C}$. Déterminer le taux de dissociation de HgO une fois l'équilibre atteint.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

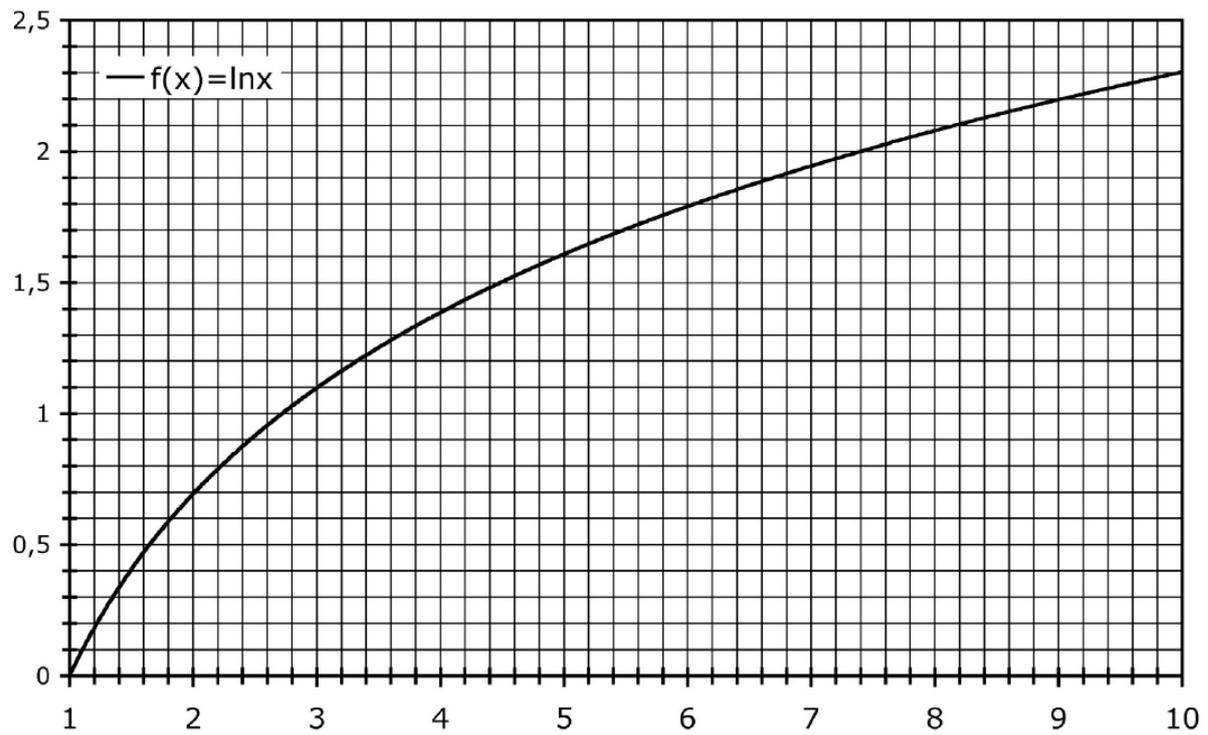
$Z(\text{Hg})=80$

à 298 K :

	$\Delta_f H^0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^0(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Hg(l)		76
Hg(g)	59	170
HgO(s)	-91	70
O ₂ (g)		205

Potentiels standards :

- Du couple H_2O/H_2 : $E^\circ = 0.00 \text{ V}$
- Du couple Cu^{2+}/Cu : $E^\circ = 0.34 \text{ V}$



Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

FIN DE L'ENONCE