

## CHIMIE : LE MERCURE (Mines-Ponts PSI 2010)

## calculatrice interdite

4. Aux potentiels élevés, on trouve l'élément mercure à ses degrés d'oxydation les plus grands : aux forts pH, on trouve les oxydes.

A :  $\text{Hg}^{2+}$       B :  $\text{Hg}_2^{2+}$       C : Hg      D : HgO

5. **Remarque** : La formulation de cette question peut poser problème car on peut lire l'énoncé selon une concentration totale en élément mercure en solution de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , ou selon une somme des concentrations vaut  $0,01$ . J'opte pour la première lecture dans la suite car elle conduit à une valeur numérique moins éloignée de la tabulée.

Couple ( $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ ) : frontière A/B ; (1)  $2 \text{Hg}^{2+} + 2 e^- = \text{Hg}_2^{2+}$

$E = 0,85 \text{ V} = E_1^0 + 0,03 \log([\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}])$

Avec  $[\text{Hg}^{2+}] + 2.[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,01$   $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}]$  soit  $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}] = 0,01/3 \text{ mol.L}^{-1}$

$E_1^0 = 0,92 \text{ V}$

Couple ( $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ ) : frontière B/C ; (2)  $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- = 2 \text{Hg}$

$E = 0,73 \text{ V} = E_2^0 + 0,03 \log[\text{Hg}_2^{2+}]$

$E_2^0 = 0,79 \text{ V}$

6.  $\text{HgO}_{(s)} + 2 \text{H}^+ = \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$        $K^0 = [\text{Hg}^{2+}]/h^2 = 10^4$

7. B/D :  $2 \text{HgO} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$  soit une pente de  $-0,12 \text{ V}$

8.  $E_2^0 > 0 \text{ V}$ , le mercure est stable en solution aqueuse acide ; il en est de même pour le cuivre par exemple.

9. Dans la première expérience, les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques, on accède à l'ordre global. Il y a dégénérescence de l'ordre dans la seconde expérience, on atteint alors l'ordre partiel par rapport au mercure(II).

10. On note  $n = p + q$

$-1/2 d[\text{Hg}^{2+}]/dt = k.[\text{Hg}^{2+}]^n$

En admettant  $n = 2$ , l'intégration de la relation précédente conduit à :

$$1/[\text{Hg}^{2+}] = 2k.t + 1/[\text{Hg}^{2+}]_0 \quad \Leftrightarrow \quad [\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}] = 2/[\text{Hg}^{2+}]_0.kt + 1$$

t (u.a.)	0	1	2	3	$\infty$
$[\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}]$	1	2	3	4	$\infty$

Le tableau issu de l'expérience n°1 confirme bien que  $[\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}]$  est une fonction affine du temps ce qui valide la valeur 2 pour l'ordre.

11.  $-1/2 d[\text{Hg}^{2+}]/dt = k.[\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}] = k' [\text{Hg}^{2+}]$  dans le cadre de l'hypothèse de l'énoncé.

L'intégration conduit à :  $\ln\left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]_0}{[\text{Hg}^{2+}]}\right) = 2k'.t$

t (u.a.)	0	1	2	4	$\infty$
$[\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}]$	1	3/2	20/9	5	$\infty$
$\ln([\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}])$	0	0,40	0,80	1,60	$\infty$

Le tableau issu de l'expérience n°2 confirme bien que  $\log([\text{Hg}^{2+}]_0/[\text{Hg}^{2+}])$  est proportionnel au temps ce qui valide la valeur 1 pour q et donc aussi 1 pour p.

$$12. a = \left( \frac{4M(\text{HgS})}{\rho \cdot Na} \right)^{1/3}$$

$$13. r(\text{Hg}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}) = a\sqrt{3}/4 \quad \Rightarrow \underline{r(\text{Hg}^{2+}) = 114 \text{ pm}}$$

14. Pas de question !

15.  $v = 4 - 1 + 2 - 1 = 4$ . On peut imposer quatre paramètres intensifs au système en équilibre contenant les 4 constituants actifs. Par exemple, il peut s'agir de la température, de la pression et de deux relations entre les pressions partielles.

16.  $K^\circ \approx \exp(38)$ . La réaction peut être considérée comme quantitative, l'avancement maximale est très proche de 1 mol.

On obtient alors  $p_{\text{SO}_2} = p_{\text{Hg}} = P/2$  où  $P$  est la pression totale.

17.  $T \leq 630 \text{ K}$  : (2)       $T \geq 630 \text{ K}$  : (3), car aux plus faibles températures le mercure est liquide. On peut aussi raisonner sur la pente, opposée de l'entropie standard de la réaction.

18.  $\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 + RT \ln(Q)$  avec  $Q = \frac{P^0}{p_{\text{O}_2}}$  le quotient réactionnel

$$\Rightarrow \Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^0 + RT \ln\left(\frac{P^0}{p_{\text{O}_2}}\right)$$

19. Pour obtenir du mercure liquide, on doit avoir  $\Delta_r G_2 < 0$

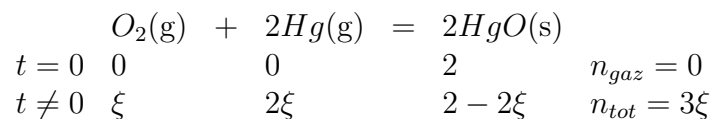
donc  $RT \ln(0.2) \approx -13T < \Delta_r G_2^0(T)$ . D'après le diagramme d'Ellingham, cette condition n'est pas réalisée dans le domaine de température  $T < 630 \text{ K}$ .

$$20. \Delta_r G_3^\circ(T) = -3,0 \cdot 10^5 + 405 T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Ce qui est cohérent avec le graphe (ordonnée à l'origine et pente), en particulier  $\Delta_r G_3^\circ(T) = 0$  pour  $T = 740 \text{ K}$ , valeur vérifiée sur le graphe.

21. On a  $\Delta_r H^0 < 0$ ; d'après la relation de Van't Hoff, si on augmente  $T$ , la réaction se déplace dans le sens indirect, favorisant la formation de mercure gazeux; le diagramme d'Ellingham montre d'ailleurs que si on dépasse  $T_i = 750 \text{ K}$ ,  $\Delta_r G_3^0 > 0$  donc  $K_3^0(T) < 1$ ...

. **22.** On a  $T = 753 \text{ K}$  ; donc  $K_3^0 = 1$  ; on écrit ensuite l'avancement de la réaction :



On a alors par la loi d'action des masses :  $K_3^0 = \left(\frac{P^0}{P}\right)^3 \frac{1}{1/3 \cdot 4/9}$

La loi des GP donne avec  $n_{tot} = 3\xi$  :  $PV = 3\xi RT$  donc  $K_3^0 = \frac{27}{4} \left(\frac{P^0 V}{3RT}\right)^3 \frac{1}{\xi^3}$

$$\boxed{\xi = \frac{P^0 V}{RT} \frac{1}{4^{1/3}}} = 0.12$$