

Corrigé Mines-Ponts MP 2010

Jean-Marc Urbain

Lycée Janson de Sailly, Paris

Le mercure

- 1) C'est le seul métal liquide à une température de 20°C, sous pression atmosphérique.
- 2) Les règles pour obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental sont les suivantes :

Principe d'Aufbau (ou principe de construction) : les électrons sont répartis au fur et à mesure dans les OA de manière à obtenir la configuration la plus stable possible. En pratique, ce principe est utilisé avec la règle mnémotechnique de Klechkowsky (on remplit les OA à $n+l$ croissant et à $n+l$ égal, à n croissant) qui, paradoxalement, même si elle ne donne pas l'ordre énergétique des OA, permet d'obtenir la configuration électronique de valence de chaque élément (sauf pour les exceptions).

Principe de Pauli : dans un atome, deux électrons ne peuvent pas être décrits par les quatre mêmes nombres quantiques. En conséquence, chaque OA ne peut accueillir que deux électrons avec des spins opposés.

Règle de Hund : si un groupe d'OA dégénérées n'est pas complètement rempli, l'état fondamental est obtenu en répartissant les électrons sur le maximum d'OA avec des spins parallèles.

Hg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{6s^2}$. Les électrons de valence (dans les OA de n le plus élevé et les OA en cours de remplissage) sont soulignés.

- 3) En supposant que l'atome de mercure a tendance à perdre des électrons et que seuls les électrons de valence sont aisément arrachés, on peut proposer trois degrés d'oxydation « stables » : Hg^0 , Hg^{+I} , Hg^{+II} .
- 4) Pour attribuer les domaines : le no augmente avec le potentiel et l'équation de la réaction impliquant Hg^{2+} et HgO s'écrit : $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{HgO}$ donc en milieu acide le précipité se dissout en ions Hg^{2+} . On a donc : $\text{Hg}^{2+}(\text{A})$, $\text{Hg}_2^{2+}(\text{B})$, $\text{Hg}(\text{C})$, $\text{HgO}(\text{D})$.
- 5) En utilisant le loi de Nernst et les conventions de tracé fournies, la lecture des potentiels aux frontières A/B et B/C permet d'accéder aux potentiels standard demandés : $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,93 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,79 \text{ V}$.
- 6) Une des écritures possibles : $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + \text{HgO}$. Comme à la frontière on lit $pH = 2$, avec les conventions de tracé on obtient grâce à la relation de Guldberg et Waage : $K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]C^\circ} = 10^{-2}$.

- 7) L'équation peut s'écrire : $2HgO + 4H^+ + 2e^- = Hg_2^{2+} + 2H_2O$. En appliquant la loi de Nernst on retrouve bien une pente de - 0,12 V/unité pH .
- 8) On superpose le diagramme du mercure avec celui de l'eau. En milieu acide, l'eau et le mercure ont des domaines joints : il ne se passe rien ! L'or, le platine... ont le même comportement.
- 9) On mesure l'absorption à une certaine longueur d'onde... Si une seule espèce absorbe à cette longueur d'onde, l'absorption est liée à la concentration de l'espèce absorbante par la loi de Beer-Lambert.
- 10) Pour la première expérience (les deux concentrations sont en permanence égales) on a : $\nu = k[Fe^{2+}]^p[Hg^{2+}]^q = k[Fe^{2+}]^{p+q}$
 Pour la deuxième expérience (dégénérescence de l'ordre) : $\nu = k_{app}[Hg^{2+}]^q$.
- 11) On suppose que l'ordre global vaut deux. On intègre l'équation différentielle pour accéder à l'expression théorique : $\frac{1}{[Hg^{2+}]} = \frac{1}{[Hg^{2+}]_0} + 2kt$. On vérifie que les résultats expérimentaux sont en accord avec cette loi (les points $\frac{[Hg^{2+}]_0}{[Hg^{2+}]} = f(t)$ sont alignés).
- 12) On suppose $q = 1$. Par intégration on obtient : $\ln \ln \left(\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]_0} \right) = -k_{app}t$. A l'aide des données expérimentales et des données en fin d'énoncé, on vérifie que cette loi théorique semble respectée. L'hypothèse est valable. Les deux ordres partiels sont égaux à 1.
- 13) $a = \sqrt[3]{\frac{4M}{N_a \rho}}$.
- 14) $r(Hg^{2+}) + r(S^{2-}) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. On obtient : $r(Hg^{2+}) \approx 110 \text{ pm}$.
- 15) $\mu(s) = \mu(g)$.
- 16) En exprimant chaque potentiel chimique : $\mu^\circ(s) = \mu^\circ(g) + RT \ln \left(\frac{P_s}{P^\circ} \right)$ donc
 $P_s = P^\circ \exp \left(\frac{\mu^\circ(s) - \mu^\circ(g)}{RT} \right)$
- 17) « A la main »... $P_s \approx 10 \text{ atm}$.
- 18) Question mal posée ? L'avancement maximal est de 1 mole. Comme la constante K est très grande, on peut supposer que l'avancement à l'équilibre sera proche de 1.
- 19) Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont des constantes ($\Delta_r C_p^\circ = 0$) et on a des segments de droite dans les intervalles de température entre chaque changement d'état d'un réactant ou d'un produit.
- 20) La rupture de pente est due à la vaporisation du mercure.
- 21) Equation (2) pour la portion à gauche (Hg liquide), équation (3) à droite (Hg gazeux).

$$22) A = RT \ln \left(\frac{K}{Q_r} \right) = -\Delta_r G^\circ_2 + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right).$$

23) On trace entre 0 et 620 K le segment d'équation $f(T) = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)$. Ce segment de droite est toujours très au-dessus du segment $\Delta_r G^\circ_2$. L'affinité de la réaction (2) est donc toujours négative. Le procédé proposé ne permet pas d'obtenir du mercure liquide.

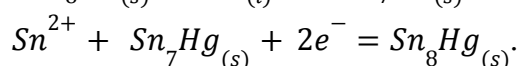
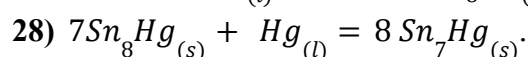
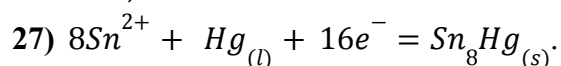
24) A l'aide des données fournies : $\Delta_r G^\circ_3 = -300.10^3 + 405.T \text{ J.mol}^{-1}$. On vérifie la cohérence du résultat en un point...

25) D'après le diagramme, il faut $T > 750 \text{ K}$ pour que l'obtention du mercure gaz soit favorisée.

26) L'application de la relation de Guldberg et Waage conduit à :

$$K = \frac{P_{O_2} P_{Hg}^2}{(P^\circ)^3} = \frac{4(n_0 \alpha)^3 P_{tot}^3}{n_{tot}^3 (P^\circ)^3} = \frac{4(n_0 \alpha)^3 (RT)^3}{V^3 (P^\circ)^3}. \text{ Donc : } \alpha = \frac{P^\circ V}{n_0 RT} \sqrt[3]{\frac{K}{4}}. \text{ « A la main »...}$$

$$\alpha \approx 0,12.$$



29) $Sn_8Hg_{(s)} + 2H_2O = Sn^{2+} + 2HO^- + Sn_7Hg_{(s)} + H_{2(g)}.$ La constante de cette réaction redox vaut (à l'aide des potentiels standard) : $K = 10^{-23}$. La réaction est donc très défavorisée d'un point de vue thermodynamique.

Fin