

Le mercure

1<sup>ère</sup> partie :

**Quelques propriétés structurales**

**1.1 Quelques propriétés de l'élément mercure**

1.1.1 aux conditions normales, le mercure est liquide  $Hg_{\ell}$  ainsi que le brome sous forme de  $Br_2(liq)$ .

**1.1.2**

1.1.2.1 noyaux ayant le même numéro atomique, c'est-à-dire le nombre de protons, mais différent par leur nombre de neutrons.

1.1.2.2 on a

$$M_{Hg} = \frac{\sum_i a_i \cdot A_i}{100} = 200.5 \text{ g.mol}^{-1}$$

avec  $A_i$  nombre de masse de l'isotope  ${}^{A_i}_{80}Hg$

1.1.3  $Hg$  :  $[18Ar]4s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}$

1.1.4 la couche de valence est :  $5d^{10}6s^2$  donc ligne 6 et colonne 12, le mercure appartient au bloc d.

1.1.5  $Hg^{+}$  :  $[18Ar]4s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^14f^{14}5d^{10}$

$Hg^{2+}$  :  $[18Ar]4s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^04f^{14}5d^{10}$

on arrache les électrons de la sous-couche  $s$ , car la sous-couche  $d$  est remplie!

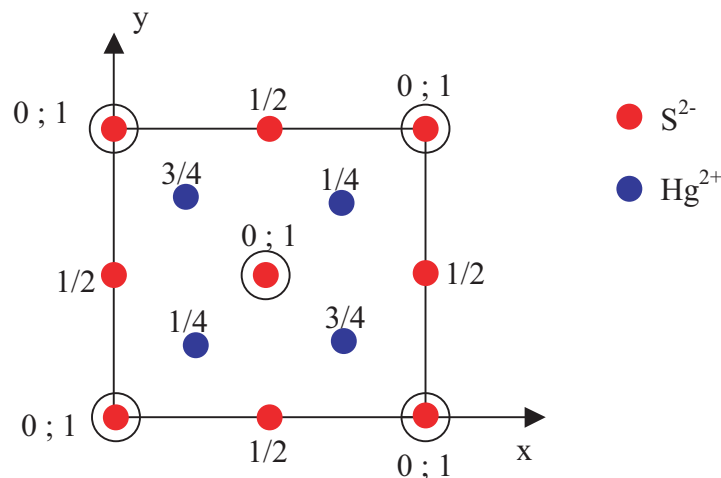
**1.2 Propriétés cristallographiques**

1.2.1 la maille est cubique donc  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$  et  $\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c}$ .

1.2.2  $S^{2-}$  :  $(0,0,0)$ ;  $(1,0,0)$ ;  $(0,1,0)$ ;  $(0,0,1)$ ;  $(1,1,0)$ ;  $(0,1,1)$ ;  $(1,0,1)$ ;  $(1,1,1)$ ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ;  $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$ .

$Hg^{2+}$  :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ .

la projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , qu'on prend confondu au plan  $(xOy)$ , de la maille  $HgS$  :



où on a noté à coté de chaque ion sa coordonnée réduite sur l'axe  $Oz$ .

**1.2.3**  $Hg^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques en opposition.

les sites non occupés sont quatre :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ .

**1.2.4** la distance minimale entre deux cations est (fig 1.2.2) :  $d = \frac{\sqrt{2}a}{2}$

et la distance minimale entre deux sites tétraédrique est (fig 1.2.2) :  $d' = \frac{a}{2}$

**1.2.5** pour  $Hg^{2+}$  :  $4 \times 1$  entité/maille ;

et pour  $S^{2-}$  :  $(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2})$  entité/maille ;

donc 4  $HgS$  / maille.

**1.2.6**  $\rho = \frac{4 \times M(HgS)}{N a^3} = \frac{4 \times (200.6 + 32.1) \cdot 10^{-3}}{6.023 \cdot 10^{23} (587.17 \cdot 10^{-12})^3} = 7634 \text{ kg.m}^{-3}$

2<sup>ème</sup> partie :

## Réactions en phase sèche

### 2.1 Pyrométallurgie

**2.1.1** on a  $v = (n + a) - (r + \varphi + q) = 1$ , tel que :

$n = 4$  :  $O_2$ ,  $Hg$ ,  $HgS$  et  $SO_2$

$a = 1$  :  $T$ ,  $p$  n'est pas facteur d'équilibre  $\sum \nu_i(gaz) = 0$

$r = 1$  : un seul équilibre.

$\varphi = 3$  : solide, liquide, gaz.

$q = 0$  aucune restriction sur les quantités initiales.

parmi  $x_{O_2}$ ,  $x_{SO_2}$  et  $T$  on ne peut choisir librement qu'un seul paramètre.

**2.1.2** on a  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$

d'après les données : Hess

$$\Delta_r H^\circ(298) = -296.8 + 0 + 58.2 - 0 = -238.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 248.2 + 76.02 - 82.4 - 205.1 = 36.72 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

donc :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -238.6 \times 10^3 - 36.72 T < 0$$

on aura : la constante d'équilibre  $K^\circ = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} > 1$

**2.1.3** à 300 K, on a  $\Delta_r G^\circ(300K) = -249 \text{ kJ.mol}^{-1}$  donc  $K_1 = \exp + \frac{249000}{8.314 \cdot 300} = 2.3 \cdot 10^{43} \gg 1$

la réaction est quantitative à 300K.

**2.1.4** on opère à température élevée, alors que l'équilibre est exothermique  $\Delta_r H^\circ < 0$ , pour des raisons cinétiques. En fait la réaction est quantitative à 300K mais très lente.

### 2.2 Décomposition de l'oxyde mercurique

**2.2.1** -dans le cas général ( $\sum \nu_i(gaz) \neq 0$ ) :  $v = (3 + 2) - (1 + 2 + 0) = 2$ , on peut choisir  $T$  et  $p$  librement.

-lorsqu'on introduit initialement uniquement  $HgO(s)$ , on aura une relation supplémentaire :  $p(O_2) = p(Hg)/2$

donc  $v' = (3 + 2) - (1 + 2 + 1) = 1$ ,  $T$  et  $p$  deviennent liées.

**2.2.2** car l'équilibre n'est pas encore atteint, autrement les quantités de gaz formés  $O_2$  et  $Hg$  ne sont pas suffisants pour équilibrer la réaction dans le sens inverse.

**2.2.3** à  $T = 800 \text{ K}$ ,  $K_2 = 6.2$  :

	$2HgO(s) \rightleftharpoons O_2(g) + 2Hg(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	$n$	0	0	0
$t > 0$	$n - 2x$	$x$	$2x$	$3x$

$n_0$  est la quantité  $n$  telle que  $n - 2x = 0^+$ , l'équilibre est à peine réalisé.

à l'équilibre :  $K_2 = \frac{p(O_2)}{P} \times \left(\frac{p(Hg)}{P}\right)^2 = \frac{P}{3P^\sigma} \cdot \left(\frac{2P}{3P^\sigma}\right)^2 = \frac{4}{27} \cdot \left(\frac{P}{P^\sigma}\right)^2$

donc  $P = 6.47 \text{ bar}$  or la loi des gaz parfaits  $P = \frac{n_{tot}(gaz)RT}{V}$

soit :  $x = \frac{PV}{3RT} = \frac{6.47 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 8.314 \cdot 800} = 32.4 \text{ mmol} \implies \boxed{n_0 = 2x = 64.8 \text{ mmol}}$  ceci correspond à une masse  $m_0 = n_0 \cdot M(HgO) = 14 \text{ g}$ , très faible

**2.2.4** si  $n < n_0$  l'équilibre n'est pas atteint :

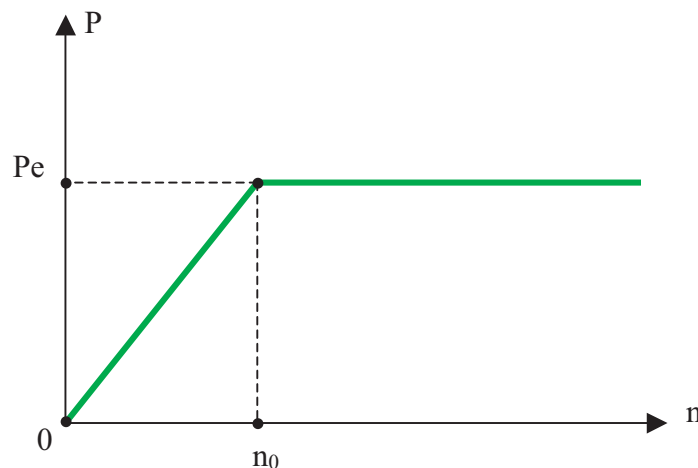
	$2HgO(s) \rightleftharpoons O_2(g) + 2Hg(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	$n$	0	0	0
$t = t_f$	0	$n/2$	$n$	$3n/2$

la loi des gaz parfaits donne :  $P = \frac{2nRT}{3V}$

et si  $n > n_0$  l'équilibre est atteint :

	$2HgO(s) \rightleftharpoons O_2(g) + 2Hg(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	$n$	0	0	0
$t = t_{eq}$	$n - n_0$	$n_0/2$	$n_0$	$3n_0/2$

la loi des gaz parfaits donne :  $P = \frac{2n_0RT}{3V} = P_e$ , en accord avec 2.2.1.



**2.2.5** à  $T = 800 \text{ K}$  on a  $P \leq P_e = 6.47 \text{ bar} < P_s(Hg) = 11.6 \text{ bar}$ , le mercure liquide ne se formera pas.

**2.2.6** on suppose que, sous vide, le mercure introduit est totalement vaporisé :

	$2HgO(s) \rightleftharpoons O_2(g) + 2Hg(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	$n$	0	$N$	$N$
$t = t_{eq}$	$n - 2x$	$x$	$2x + N$	$3x + N$

à l'équilibre on a  $K_2 = \frac{p(O_2)}{P} \times \left(\frac{p(Hg)}{P}\right)^2$

et d'après la loi des gaz parfaits  $(p(O_2) + p(Hg))V = n_{tot}(gaz)RT$

le mercure se liquéfie si  $p(Hg) \geq P_s(Hg)$ , tel que  $N = N_0$  si  $p(Hg) = P_s(Hg) = 11.6 \text{ bar}$

soit :  $p(O_2) = \frac{K_2}{(p(Hg))^2} = 46 \text{ mbar}$

on en tire  $n_{tot}(gaz) = \frac{p(O_2)+p(Hg)}{RT}V = 0.175 \text{ mol}$

il reste à déterminer  $x$  et  $N_0$ , on a :  $3x + N_0 = 0.175 \text{ mol}$  et  $p(O_2) = \frac{x}{n_{tot}(gaz)} P$

soit  $x = \frac{n_{tot}(gaz)}{P} p(O_2) = \frac{0.175}{11.6+0.046} 0.046 = 0.69 \text{ mmol}$

finaleme

$$N_0 = n_{tot}(gaz) - 3x = 0.175 - 3 \times 0.69 \cdot 10^{-3} = 0.173 \text{ mol}$$

**2.2.7** la variance du système  $\{O_2(g), Hg(g), Hg(l), HgO(s)\}$  s'écrit :

$$v = (3 + 2) - (1 + 3 + 0) = 1$$

$P = f(T)$ , la température étant fixée à 800 K donc la pression d'équilibre est alors imposée par nature, elle est indépendante de  $N > N_0$ .

3<sup>ème</sup> partie :

### Chlorure mercureux ou calomel

#### 3.1 Solubilité du calomel

**3.1.1** l'équilibre de dissolution du calomel dans l'eau pure s'écrit :

	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$		
$t = 0$	$n$	$0$	$0$
$t = t_{eq}$	$n - s.V$	$s.V$	$2s.V$

avec  $K_s = \frac{[Hg_2^{2+}].[Cl^-]^2}{c^3} = 4s^3$  soit  $K_s = 1.26 \cdot 10^{-18}$

**3.1.2** l'équilibre de dissolution du calomel dans une solution  $KCl$  ( $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ) s'écrit :

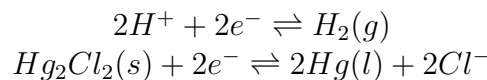
	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$		
$t = 0$	$n$	$0$	$10^{-2}.V$
$t = t_{eq}$	$n - s'.V$	$s'.V$	$(2s' + 10^{-2}).V$

avec  $K_s = \frac{[Hg_2^{2+}].[Cl^-]^2}{c^3} \implies s'(2s' + 10^{-2})^2 = 1.26 \cdot 10^{-18}$

c'est une équation 3<sup>ème</sup> degré, qu'on résout par approximation. En effet,  $s' < s \ll 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$   
donc  $s'(10^{-2})^2 = 1.26 \cdot 10^{-18} \implies s' \approx 1.26 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1} \ll s = 6.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

#### 3.2 Mesure d'un potentiel standard

**3.2.1** les deux demi-réactions intervenant dans la pile sont :



les potentiels redox s'écrivent, d'après Nernst :

$$E_+ = E^\circ_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

$$E_- = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p(H_2)}$$

avec  $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ ,  $[H^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$

et d'après on a  $[Cl^-] \approx 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

donc  $e_1 = E_+ - E_- = E^\circ_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} + 0.240 = 0.510 \text{ V}$  soit  $E^\circ_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} = 270 \text{ mV}$

**3.2.2** la demi-réaction du couple  $Hg_2^{2+}/Hg(l)$  :  $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$

le potentiel redox s'écrit :  $E_2 = E_2^\circ + \frac{0.06}{2} \log [Hg_2^{2+}]$  or  $[Hg_2^{2+}] = \frac{K_s}{[Cl^-]^2}$

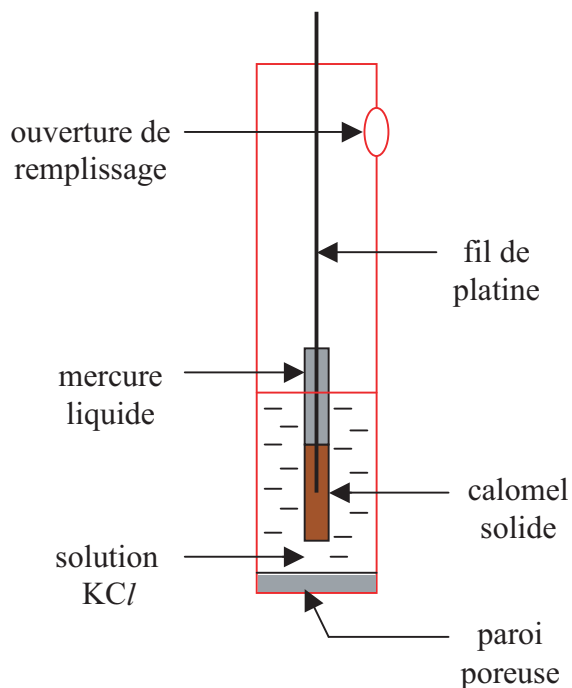
soit  $E_{I/0} = \underbrace{E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg(l)} + 0.03 \log K_s + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}}_{\text{}} = E^\circ_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$

soit :

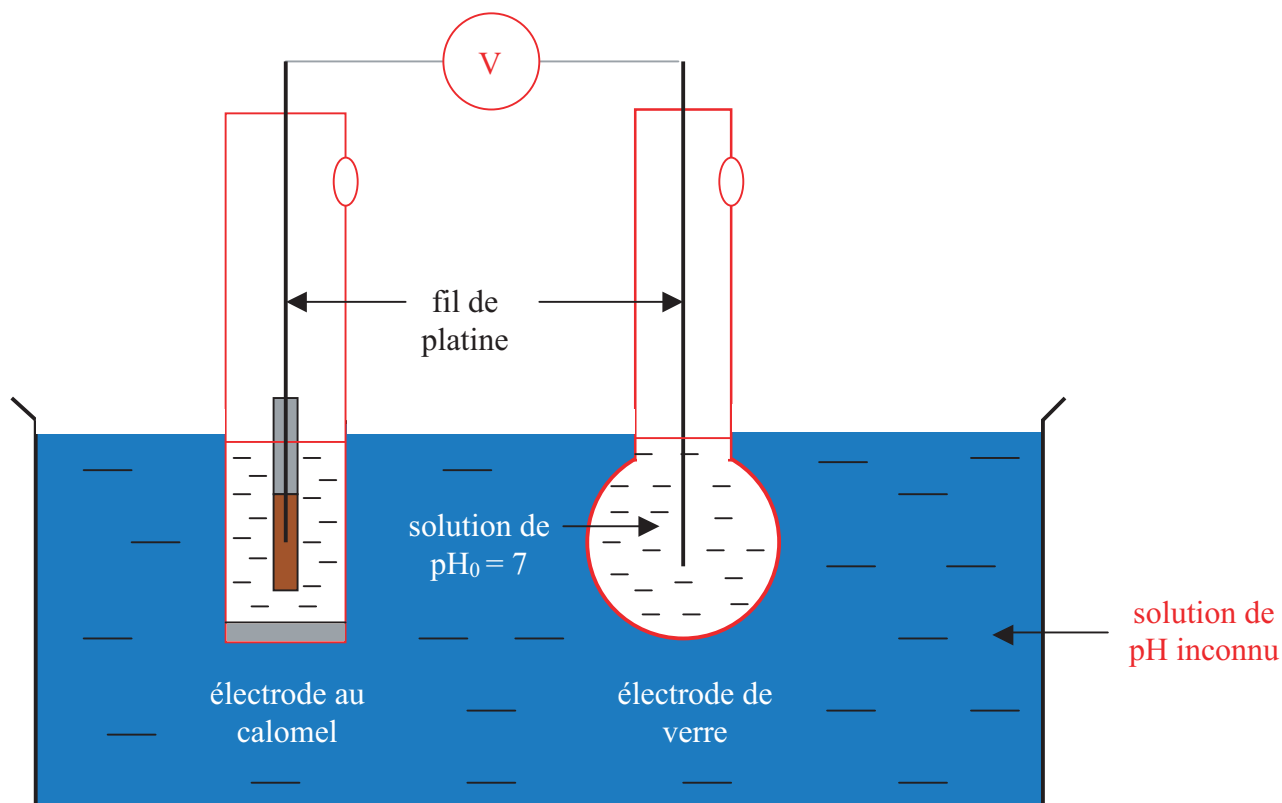
$$E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg(l)} = E^\circ_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} - 0.03 \log K_s = -807 \text{ mV}$$

### 3.3 Électrode au calomel saturée

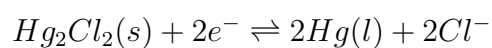
3.3.1 :



3.3.2 la ddp de la pile formée par une électrode de verre et une électrode de référence au calomel est une fonction affine du  $pH$  de la solution :



3.3.3 la demi-réaction intervenant dans la demi-pile est :

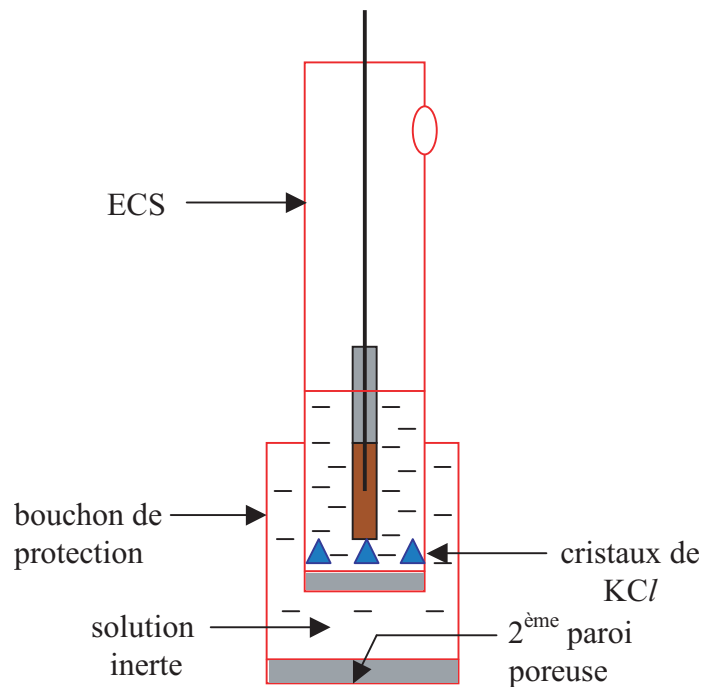


le potentiel redox s'écrit, d'après Nernst :

$$E_{EC} = E^{\circ}_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2} = E^{\circ}_{Hg_2Cl_2(s)/Hg(l)} - 0.06 \log c$$

**3.3.4** une électrode dont le potentiel redox est une contante indépendante des conditions d'utilisation, une électrode au calomel dont  $c$  est fixée par saturation de la solution de  $KCl$ , appelée électrode au calomel saturée ECS.

**3.3.5** une ECS ne doit pas être utiliser dans une solution contenant les ions  $Ag^+$  sous peine de précipiter le chlorure d'argent  $AgCl$  qui bouche la paroi poreuse et fausse la valeur de  $[Cl^-]$ . Dans une solution des ions  $Ag^+$ , l'ECS doit être protégée par une deuxième paroi poreuse comme indiquée dans la figure.



**3.3.6** dans l'eau pure, la dissolution de  $KCl$  s'écrit :

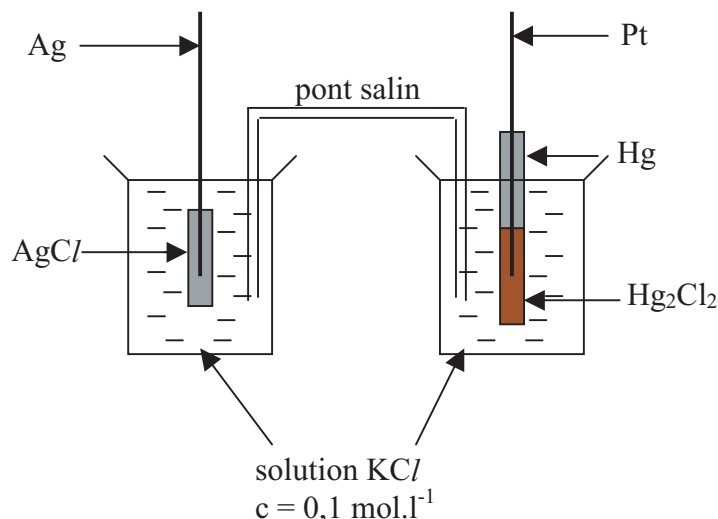
	$KCl(s) \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$		
$t = 0$	$n$	0	0
$t = t_{eq}$	$n - s.V$	$s.V$	$s.V$

donc  $c = [Cl^-] = s = \frac{w}{M(KCl)} = 4.76 \text{ mol.l}^{-1}$

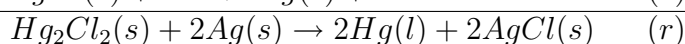
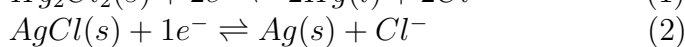
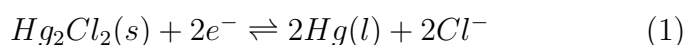
soit, d'après 3.2.1 et 3.3.3  $E_{ECS} = 244 \text{ mV}$

### 3.4 Mesure d'une grandeur thermodynamique

**3.4.1** :



3.4.2 les deux demi-réactions intervenant dans la pile sont :



les potentiels redox s'écrivent :

$$E_+ = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E_- = E_2^\circ + \frac{RT}{1F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

3.4.3 d'une part on a la force électromotrice de la pile :  $e = E_+ - E_- = E_1^\circ - E_2^\circ$

d'autre part on a :  $(r) = (1) - 2 \times (2)$ , or pour chaque demi-réaction on a  $\Delta_r G_i^\circ = -n_i F E_i$

donc :  $\Delta_r G^\circ = (-2FE_1^\circ) - 2 \times (-1FE_2^\circ) = -2F.e \implies \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -2F.e(T)$

soit :

$$\begin{cases} \Delta_r H^\circ - 298 \Delta_r S^\circ = -2 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \cdot 46.00 \cdot 10^{-3} \text{ J.mol}^{-1} & T=298 \text{ K} \\ \Delta_r H^\circ - 353 \Delta_r S^\circ = -2 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \cdot 65.03 \cdot 10^{-3} \text{ J.mol}^{-1} & T=353 \text{ K} \end{cases}$$

il vient :  $\Delta_r H^\circ = -11 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = -66.8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

3.4.4 on a :  $\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_{mi}^\circ = 2 S_m^\circ(\text{AgCl}) + 2 \times S_m^\circ(\text{Hg}) - S_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 2 \times S_m^\circ(\text{Ag})$

d'après les données :

$$\boxed{S_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 326.2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} > 0}$$

d'après le troisième principe l'entropie molaire absolue est toujours positif.

la loi de Hess pour la réaction (r) s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_r H_f^\circ(\text{AgCl}) + 2 \times 0 - \Delta_r H_f^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 2 \times 0$$

soit :

$$\boxed{\Delta_r H_f^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = -243.2 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

fin du corrigé