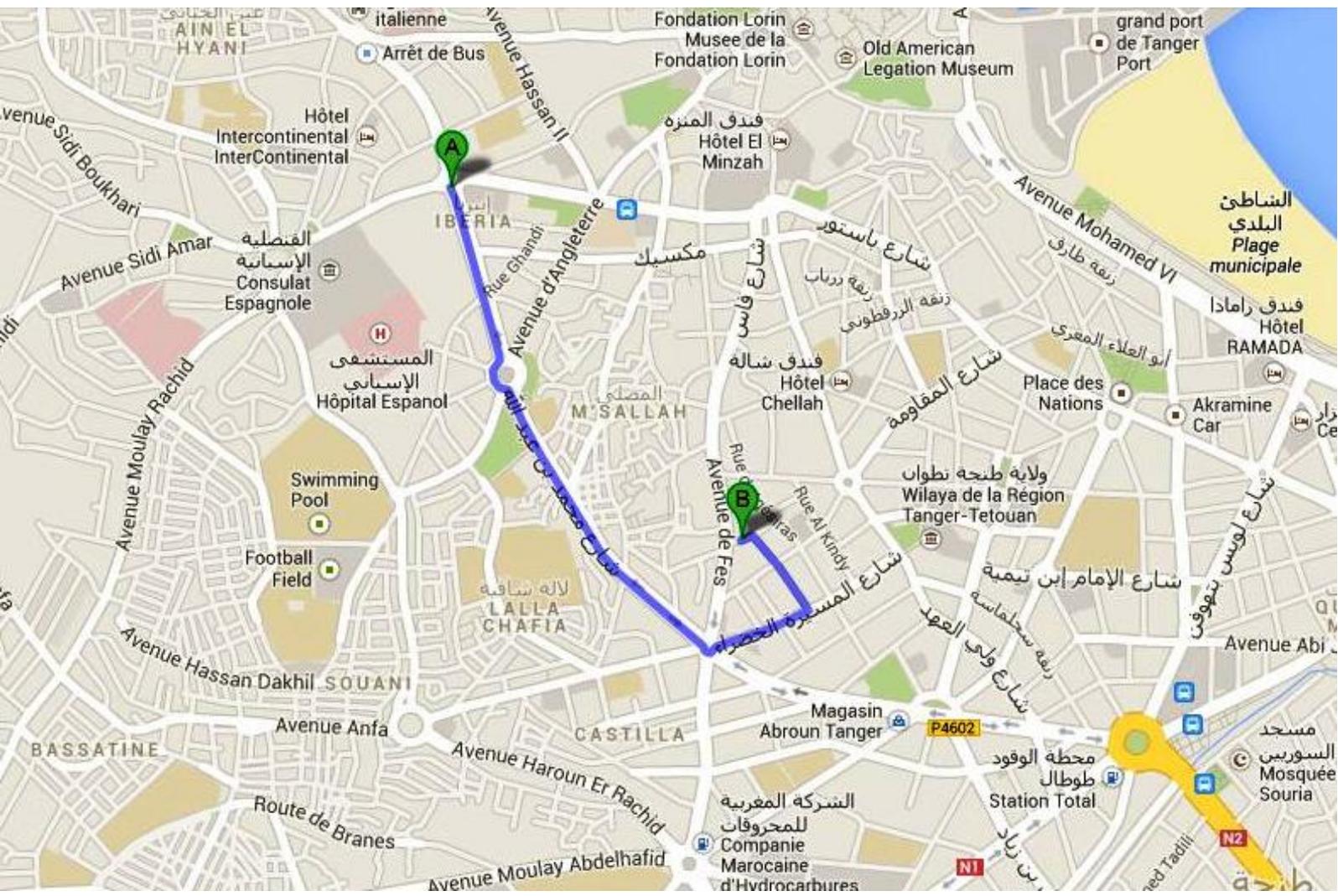




www.al9ahira.wordpress.com



Le mercure

(CNC2003)

1^{ère} partie

Quelques propriétés structurales

1.1. Quelques propriétés de l'élément mercure

1.1.1. Dans les conditions normales de température et de pression, le mercure Hg se trouve à l'état liquide. De même pour le brome Br sous forme de dibrome Br₂ et le césium Cs.

1.1.2.

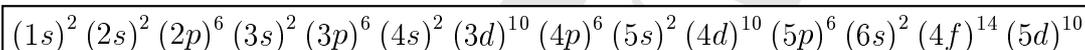
1.1.2.1. On appelle noyaux isotopes les noyaux ayant même numéro atomique Z et des nombres de masse A différents

1.1.2.2. Pour la détermination de la masse molaire atomique M_{Hg} du mercure, on utilise la formule de pondération suivante :

$$M = \sum_i \frac{a_i M_i}{100}$$

On trouve, après calcul, la valeur $M_{\text{Hg}} = 200,63 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1.3. Configuration électronique de l'atome de mercure dans son état fondamental :



1.1.4. Dans le cas de tableau périodique à 18 colonnes, l'élément mercure Hg se localise dans la position : (6^{ème} période, 12^{ème} colonne). Le mercure appartient donc au bloc d .

1.1.5. Le mercure possède deux degrés d'oxydation stables $+I$ et $+II$:

$$\begin{cases} [\text{Hg}(+I)] \equiv [\text{Xe}] (4f)^{14} (5d)^{10} (6s)^1 \\ [\text{Hg}(+II)] \equiv [\text{Xe}] (4f)^{14} (5d)^{10} \end{cases}$$

L'ion Hg(+I) possède une structure de valence semi-pleine alors que celle de l'ion Hg(+II) est pleine, par conséquent, le degré d'oxydation Hg(+II) est plus stable que Hg(+I).

1.2. Propriétés cristallographiques

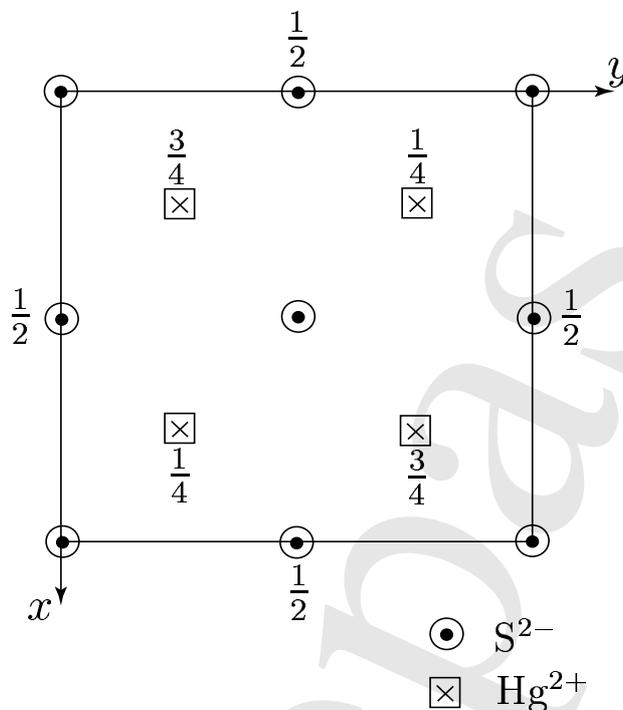
1.2.1. Les relations existant entre les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont :

$$\begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{a} = a^2 & \vec{b} \cdot \vec{b} = b^2 & \vec{c} \cdot \vec{c} = c^2 \\ \vec{a} \cdot \vec{b} = 0 & \vec{a} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{b} \cdot \vec{c} = 0 \end{cases}$$

1.2.2. Coordonnées réduites des ions de la maille de HgS :

$$\begin{cases} S^{2-} : & (0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ Hg^{2+} : & (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \end{cases}$$

On donne la projection de ces ions dans le plan (\vec{a}, \vec{b})



1.2.3. Les cations Hg^{2+} occupent les sites tétraédriques [4]. Ces sites sont à moitié remplis. Les sites non occupés ont pour coordonnées :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

1.2.4. La distance la plus courte entre deux cations est d_{\min} telle que :

$$2d_1 + d_{\min} = a\sqrt{2}$$

avec

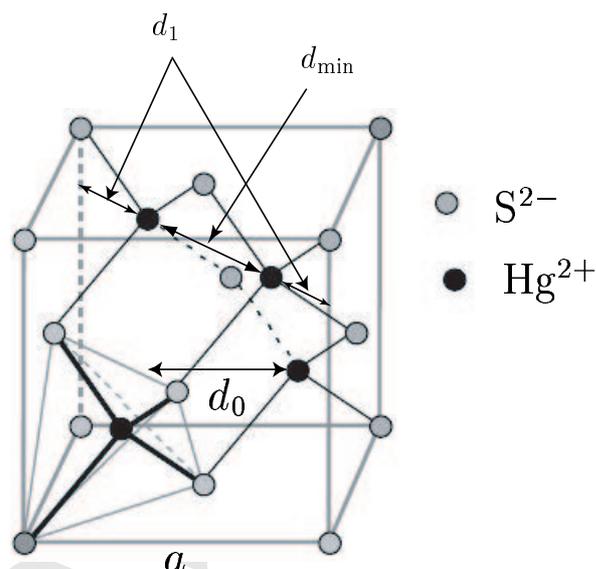
$$d_1 = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

soit

$$d_{\min} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

A.N. :

$$d_{\min} = 415,19 \text{ pm}$$



La distance la plus courte entre deux sites du type de ceux occupés par les cations est $d_0 = \frac{a}{2}$. La relation $d_{\min} < d_0$ indique qu'il s'agit des sites à moitié remplis.

1.2.5. Le nombre d'entité HgS par maille est $Z = 4$.

1.2.6. La masse volumique ρ du métacinabre HgS est :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM}{Na^3}$$

Application numérique :

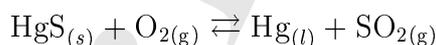
$$\rho \approx 6581 \text{ kg.m}^{-3}$$

2ème partie

Réactions en phase sèche

2.1. Pyroméallurgie:

L'extraction du mercure à partir du cinabre s'effectue par grillage du minerai à l'air :



2.1.1. Variance du système.

D'après la loi de GIBBS,

$$v = (N - r) + p - \varphi,$$

$$\text{avec } N = 4; r = 1; \varphi = 1$$

$$p = 1 \text{ bar (la pression n'est pas un facteur d'équilibre ici).}$$

Soit :

$$v = 1$$

cela implique que le système est monovariant, il suffit donc de fixer un seul paramètre intensif (T par exemple) pour que l'équilibre soit établi et défini.

2.1.2. Enthalpie libre standard de la réaction dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0(T) = -238,6 - 0,03672 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

Commentaire : $\Delta_r G^0 < 0$ quelque soit $T \geq 0\text{K}$, donc la réaction spontanée est possible.

2.1.3. Valeur numérique de la constante d'équilibre K_1 à 300 K.

$$K_1(300\text{ K}) = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G^0(300\text{ K})}{300R} \right\}$$

$$K_1(300\text{ K}) = 2,91 \times 10^{43}$$

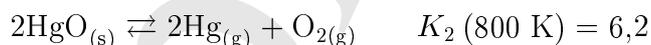
Commentaire : la réaction est quasi-totale.

2.1.4. $\theta_{eb}(\text{Hg}) = 356,6^\circ\text{C}; T_{eb} = 629,8\text{ K}$.

On travaille, en réalité, à $T = 973\text{ K}$ pour pouvoir récupérer le mercure sous forme vapeur puis passer ensuite à sa condensation, car à cette température la vitesse de la réaction s'accroît ce qui permet d'éviter tout problème cinétique indésirable.

2.2. Décomposition de l'oxyde mercurique:

À température suffisamment élevée, l'oxyde de mercure HgO solide peut se décomposer pour donner du mercure gazeux et du dioxygène selon :



2.2.1.

- Variance du système général composé de $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$:

$$v = X - Y$$

X : nombre de variables intensives non indépendantes, il s'agit de (T , P , P_{Hg} et P_{O_2})

Y : nombre de relations indépendantes entre ces variables, il s'agit de ($K(T)$ et $P = P_{\text{Hg}} + P_{\text{O}_2}$)

d'où :

$$v = 2$$

autre méthode :

$$v = (N - r) + p - q - \varphi$$

$$\text{avec } \begin{cases} N = 3 \text{ et } r = 1 \\ p = 2 \\ q = 0 \text{ et } \varphi = 2 \end{cases}$$

$$v = 2$$

Interprétation : pour déterminer l'état du système général, il suffit de tenir fixes 2 paramètres intensifs.

- Variance du système obtenu par décomposition partielle de $\text{HgO}_{(s)}$.

Dans ce cas seul le nombre Y a changé car, en plus des relations $K(T)$ et $P = P_{\text{Hg}} + P_{\text{O}_2}$, il faut ajouter la relation de stœchiométrie ($P_{\text{Hg}} = 2P_{\text{O}_2}$), ce qui fait que :

$$v = 1$$

méthode 2 :

$$v = (N - r) + p - q - \varphi \text{ avec } \begin{cases} N = 3 \text{ et } r = 1 \\ p = 2 \text{ et } \varphi = 2 \\ q = 1 \text{ (la relation supplémentaire ici est : } P_{\text{Hg}} = 2P_{\text{O}_2}\text{)} \end{cases}$$

$$v = 1$$

Interprétation : Fixer un seul paramètre intensif suffit à la détermination de l'état du système.

2.2.2. Pour les faibles valeurs de n , les quantités de matière de Hg et O_2 formées sont telles que :

$$Q = P_{\text{Hg}}^2 P_{\text{O}_2} < K_2 \rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K_2} < 0$$

d'où la décomposition totale de l'oxyde de mercure (la réaction s'arrête lorsque tout l'oxyde HgO est épuisé).

2.2.3. À l'équilibre, il y'a coexistence de $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$. Les pressions P_{Hg} et P_{O_2} sont liées par :

$$P_{\text{Hg}} = 2P_{\text{O}_2} \text{ avec } K_2 = P_{\text{Hg}}^2 P_{\text{O}_2}$$

soit :

$$K_2 = \frac{P_{\text{Hg}}^3}{2} \text{ d'où } P_{\text{Hg}} = (2K_2)^{\frac{1}{3}} = 2,31 \text{ bar}$$

d'autre part :

$$PV = n_{\text{gaz}}RT$$

avec

$$P = P_{\text{Hg}} + P_{\text{O}_2} = \frac{3}{2}P_{\text{Hg}} = 3,47 \text{ bar}$$

où : $n_{\text{gaz}} = n_{\text{Hg}} + n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2}n_{\text{Hg}}$.

La stœchiométrie de la réaction impose :

$$\frac{n}{2} = \frac{n(\text{HgO}_{(s)})}{2} = \frac{n(\text{Hg}_{(g)})}{2} = \frac{n(\text{O}_{2(g)})}{1}$$

À l'équilibre, n prend la valeur n_0 , d'où :

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{Hg}_{(g)})}{2} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{O}_{2(g)})}{1}$$

alors :

$$n_{(\text{gaz}),\text{eq}} = n_{\text{eq}}(\text{Hg}_{(g)}) + n_{\text{eq}}(\text{O}_{2(g)}) = \frac{3}{2}n_0$$

d'où :

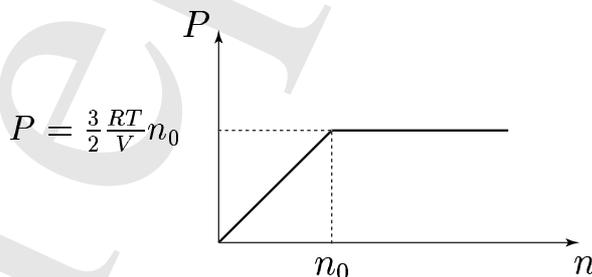
$$n_0 = \frac{2PV}{3RT} = 0,035 \text{ mol}$$

Commentaire : Pour $n > n_0$, il y'a coexistence de $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$ avec n_0 faible ; la composition des phases reste constante.

2.2.4.

Pour $n < n_0$ $P = \frac{3}{2} \frac{RT}{V} n$

Pour $n > n_0$ $P = \frac{3}{2} \frac{RT}{V} n_0$



2.2.5. Le mercure ne se transforme pas car, à la température 800 K, $P_{(\text{Hg})_{(g)}} < P_{(\text{Hg})_{(s)}} = 11,6$ bar.

2.2.6. Il y'a apparition de la première goutte de mercure liquide $\text{Hg}_{(l)}$ en équilibre avec le système $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}_{(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}$ si $P_{(\text{Hg})} = P_{(\text{Hg})_{(s)}} = 11,6$ bar et l'équilibre $\text{Hg}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(l)}$ implique l'égalité suivante :

$$n(\text{Hg}_{(g)}) = n(\text{Hg}_{(l)}) = n_0 + N_0$$

soit :

$$P_{(\text{Hg}_{(g)})}V = (n_0 + N_0)RT \quad : \quad (n_0 + N_0) = \frac{P_{(\text{Hg}_{(g)})}V}{RT} = 0,174 \text{ mol}$$

$$N_0 = n_0 - \frac{P_{\text{Hg}_{(g)}}V}{RT} = 0,120 \text{ mol}$$

2.2.7. Dans ce cas, le système est composé de trois phases ($\varphi = 3$) et donc $v = 0$, d'où un état d'équilibre unique.

3^{ème} partie

Chlorure mercureux ou calomel

3.1. Solubilité du calomel

3.1.1. Le produit de solubilité K_s du calomel est :

$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 4s^3$$

Application numérique :

$$K_s = 1,26 \cdot 10^{-18}$$

3.1.2. Dans une solution de chlorure de potassium à $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, la solubilité du calomel devient s' telle que :

$$K_s = s' (c + 2s')^2 \text{ avec } c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \gg 2s' \text{ soit } K_s \simeq s' c^2$$

d'où :

$$s' = \frac{K_s}{c^2} = 1,26 \cdot 10^{-14}$$

s' est nettement plus importante que s du fait de l'influence de l'effet d'ion commun.

3.2. Mesure d'un potentiel standard

3.2.1. Potentiel standard du couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$

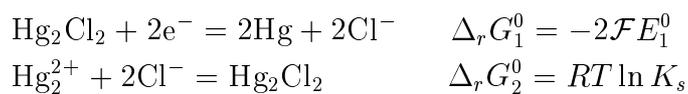


Bilan :

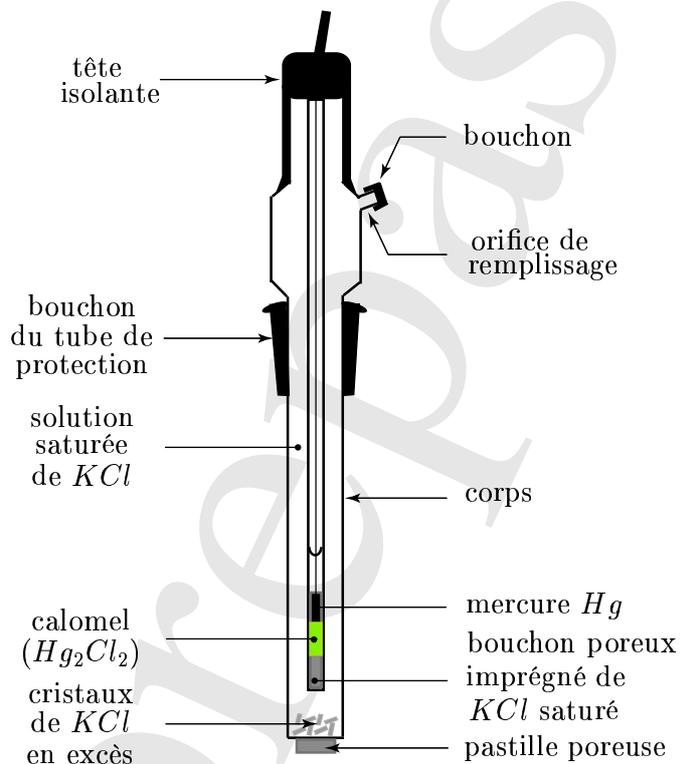


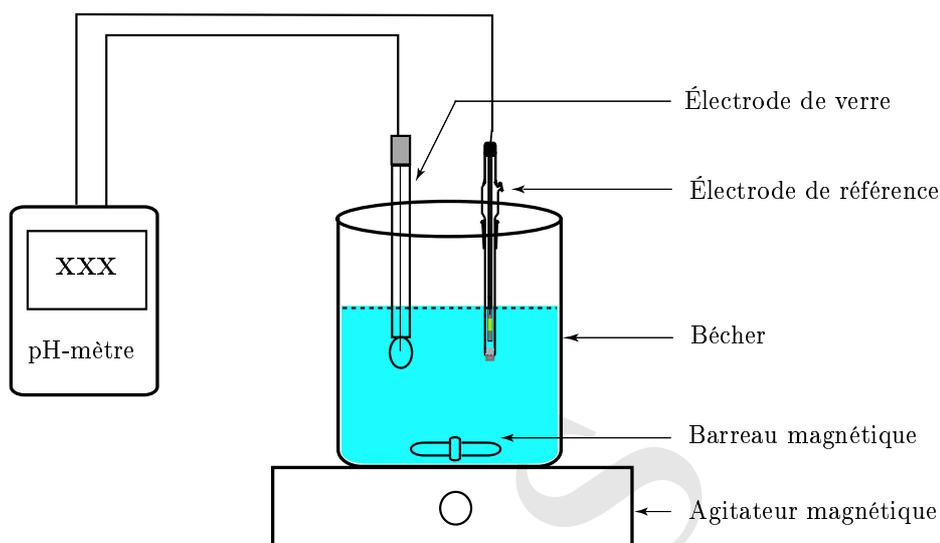
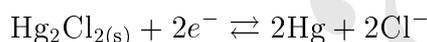
$$\Delta_r G = -2\mathcal{F}e_1 = 2\mathcal{F} \left(-E_1^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \right)$$

$$E_1^0 = e_1 + 0,06 \log [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] = 0,510 + 0,06 \log 10^{-4} = 270 \text{ mV}$$

3.2.2. Potentiel standard du couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}$


$$E_3^0 = E_1^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s = 0,806 \text{ V}$$

3.3. Électrode au calomel saturée
3.3.1. Schéma réaliste d'une électrode au calomel de laboratoire :


3.3.2. Montage complet pour mesurer le pH d'une solution aqueuse :

3.3.3. Potentiel redox E_{EC} de l'électrode au calomel :


$$E_{EC} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

3.3.4. Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel reste constant. Le potentiel E_{EC} reste constant si $[\text{Cl}^-] = \text{cste}$. Pour fixer cette concentration, on utilise une solution saturée de KCl , d'où le nom : électrode au calomel **saturée** (ECS).

3.3.5. On ne peut pas utiliser l'électrode ECS dans une solution qui contient des ions qui peuvent réagir avec les ions Cl^- qui diffusent (sortent lentement à travers la pastille poreuse) vers la solution. Par exemple, si la solution contient des ions Ag^+ on obtient la réaction parasite de précipitation : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_s$.

Pour résoudre ce problème on peut utiliser une autre électrode de référence : électrode au sulfate mercurique par exemple


3.3.6. $E_{ECS} = ?$

On a :



soit :

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K'_s}$$

d'où :

$$E_{ECS} = E_0 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] = 0,229 \text{ V}$$

avec :

$$s = \frac{\omega}{M_{\text{KCl}}} \text{ avec } M_{\text{KCl}} = 74,6 \text{ g.mol}^{-1}$$

3.4. Mesure de grandeurs thermodynamiques

3.4.1. Schéma de la pile ainsi réalisée :

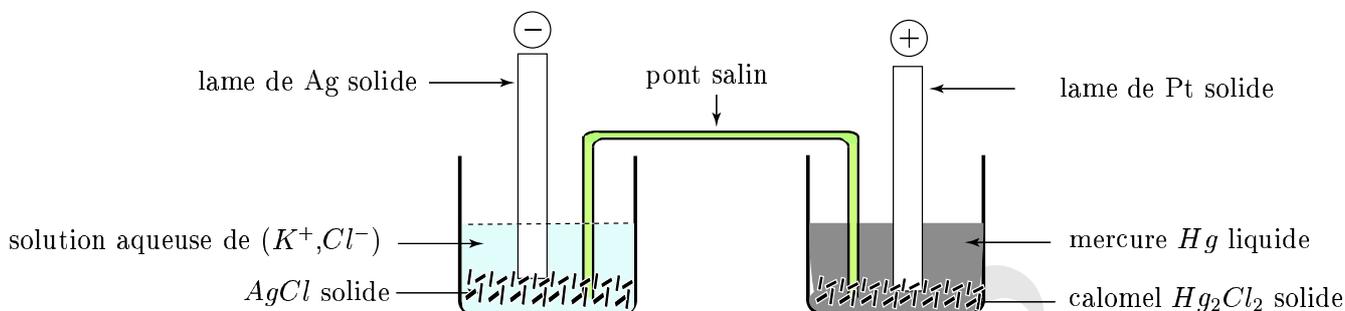
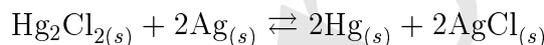
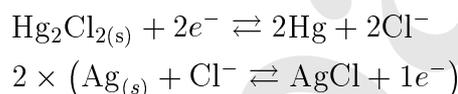


FIG. 1 – Pile électrochimique.

3.4.2. Équations des demi-réactions redox :



3.4.3.

• $\Delta_r S^0 = ?$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -2\mathcal{F}e_2$$

donc

$$\Delta_r S^0 = -\frac{d(\Delta_r G^0)}{dT}$$

d'où

$$\Delta_r S^0 \int_{T_1}^{T_2} dT = -\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta_r G^0) = \Delta_r G^0(T_1) - \Delta_r G^0(T_2)$$

soit donc

$$\Delta_r S^0 = \frac{2\mathcal{F}(e_2(T_2) - e_2(T_1))}{T_2 - T_1}$$

avec $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 353 \text{ K}$.

Application numérique :

$$\Delta_r S^0 = 66,78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Commentaire : $\Delta_r S^0 > 0$, la réaction est accompagnée d'une augmentation du désordre (soit une augmentation des nombres de moles des produits).

- Calcul de $\Delta_r H^0$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0 = -2\mathcal{F}e_2 + T \Delta_r S^0$$

donc

$$\Delta_r H^0 = -2\mathcal{F} \times (46,00 \cdot 10^{-3}) + 298 \Delta_r S^0 = -2\mathcal{F} \times (65,0310^{-3}) + 353 \Delta_r S^0$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^0 = 11,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Commentaire : $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est donc endo-thermique.

3.4.4.

- Entropie standard absolue du calomel

$$\Delta_r S^0 = 2S_{\text{Hg}(l)}^0 + 2S_{\text{AgCl}}^0 - 2S_{\text{Ag}(l)}^0 - S_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

$$S_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 2 \left(S_{\text{Hg}(l)}^0 - S_{\text{Ag}(l)}^0 \right) + 2S_{\text{AgCl}}^0 - \Delta_r S^0$$

Application numérique :

$$S_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 192,66 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Enthalpie standard de formation du calomel

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H_{\text{AgCl}}^0 - \Delta_f H_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$$

$$\Delta_f H_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 2\Delta_f H_{\text{AgCl}}^0 - \Delta_r H^0$$

Application numérique :

$$\Delta_f H_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = -265,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La Librairie Papeterie Le Caire a maintenu, depuis son origine, comme principal objectif l'entière satisfaction de l'étudiant en lui présentant l'un des plus larges choix de livres universitaires.

Ainsi, après de nombreuses années d'adaptation continue à la demande de l'étudiant et dans le but d'amélioration constante, nous avons créé ce site pour vous atteindre plus rapidement, en maintenant les niveaux de qualité qui nous caractérisent.

La Librairie Papeterie Le Caire se propose également, à travers ce site, de contribuer, dans la mesure du possible, à fournir toute l'information recherchée par l'étudiant et de participer à sa réussite académique.

Adresse de contact

pour les étudiants désireux d'acquérir des livres de prépas :

7, rue Égypte

Tél : 0539 – 34 33 20

Tanger, Maroc

www.al9ahira.wordpress.com