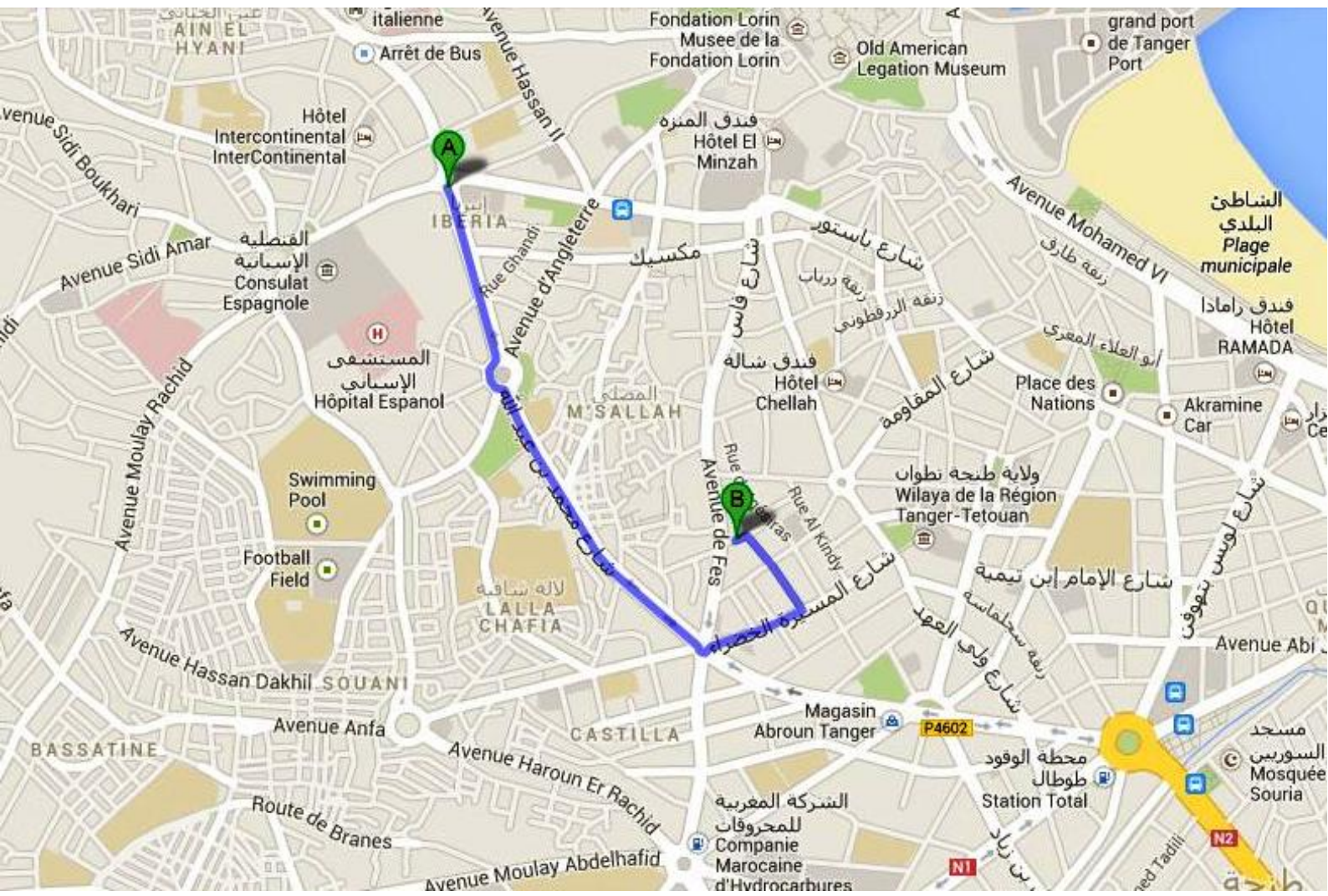




[www.al9ahira.wordpress.com](http://www.al9ahira.wordpress.com)





# Le mercure

(CNC2003)

1<sup>ère</sup> 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 Br<sub>2</sub> et le césium Cs.

**1.1.2.**

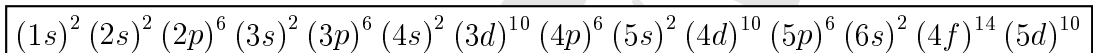
**1.1.2.1.** On appelle noyaux isotopes les noyaux ayant même numéro atomique  $Z$  et des nombres de masse  $A$  différents

**1.1.2.2.** Pour la détermination de la masse molaire atomique  $M_{\text{Hg}}$  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<sup>ème</sup> période, 12<sup>ème</sup> 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

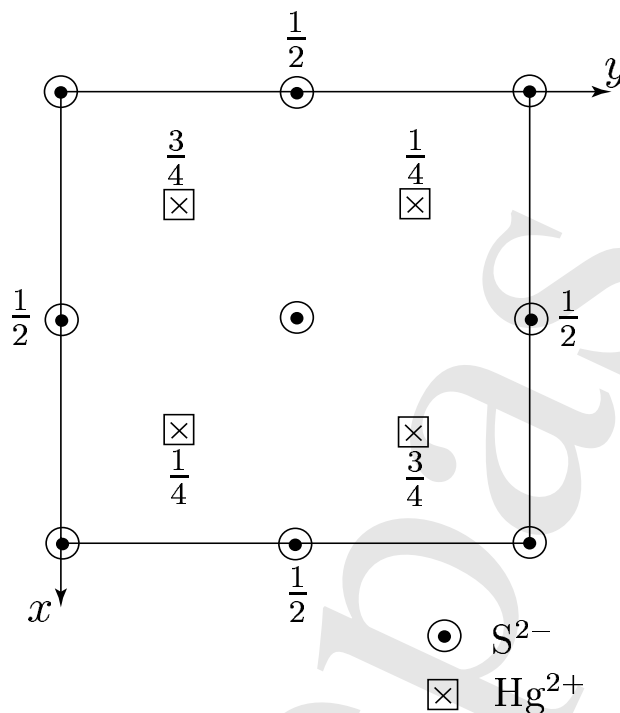
**1.2.1.** Les relations existant entre les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont :

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

**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

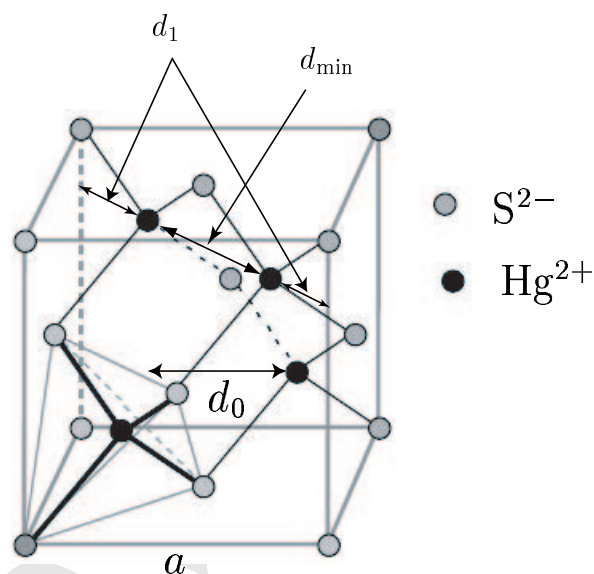
$$d_1 = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

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  $\rho$  du métacinabre HgS est :

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

Application numérique :

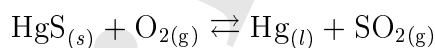
$$\rho \approx 6581 \text{ kg.m}^{-3}$$

## 2<sup>ème</sup> 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.

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

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

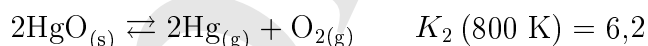
*Commentaire :* la réaction est quasi-totale.

**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  $\text{HgO}$  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 ( $T$ ,  $P$ ,  $P_{\text{Hg}}$  et  $P_{\text{O}_2}$ )

$Y$  : 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  $\text{O}_2$  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  $\text{HgO}$  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  $P_{\text{Hg}}$  et  $P_{\text{O}_2}$  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 :

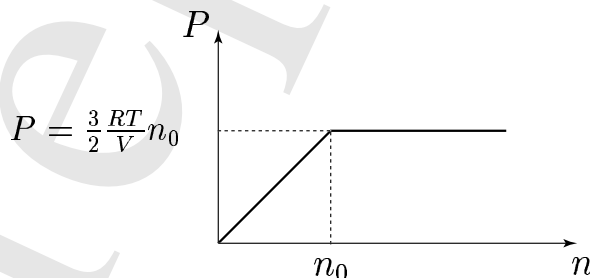
$$n_0 = \frac{2PV}{3RT} = 0,035 \text{ mol}$$

*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<sup>ème</sup> 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  $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$



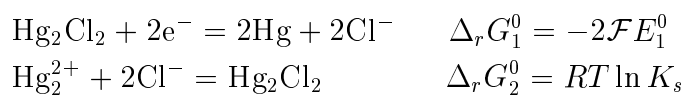
Bilan :



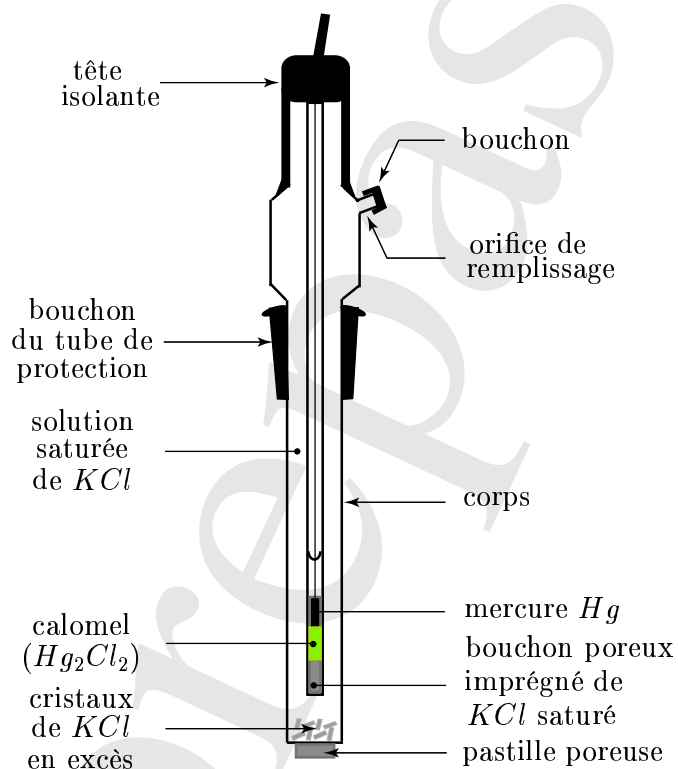
$$\Delta_r G = -2\mathcal{F}e_1 = 2\mathcal{F} \left( -E_1^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \right)$$

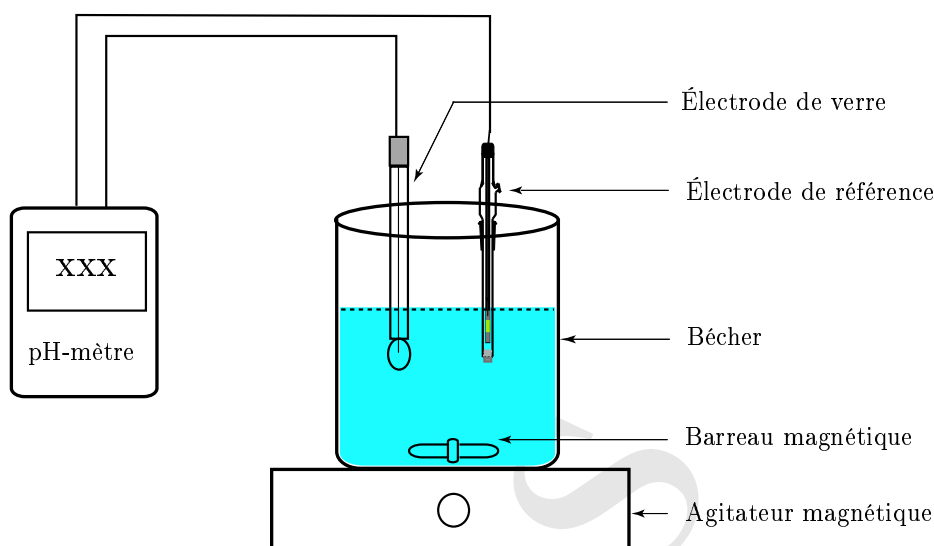
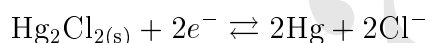
$$E_1^0 = e_1 + 0,06 \log [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] = 0,510 + 0,06 \log 10^{-4} = 270 \text{ mV}$$



**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  $\text{KCl}$ , 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  $\text{Cl}^-$  qui diffusent (sortent lentement à travers la pastille poreuse) vers la solution. Par exemple, si la solution contient des ions  $\text{Ag}^+$  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 :

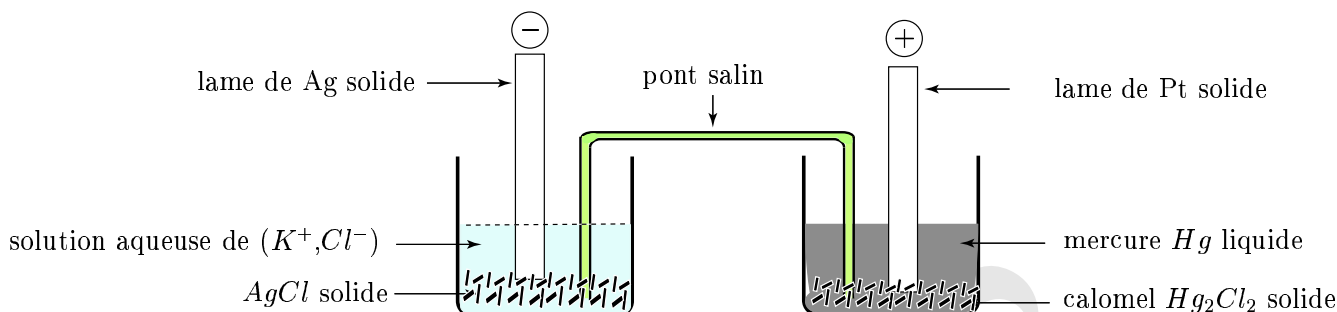
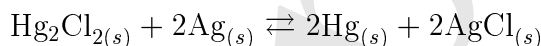
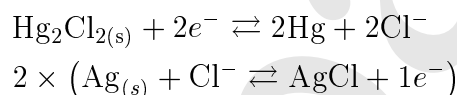


FIG. 1 – Pile électrochimique.

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](http://www.al9ahira.wordpress.com)*