

Corrigé exercice 4

LE MERCURE ET SES IONS EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE

On note : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V à } 298 \text{ K}$.

1) Diagramme de stabilité du mercure

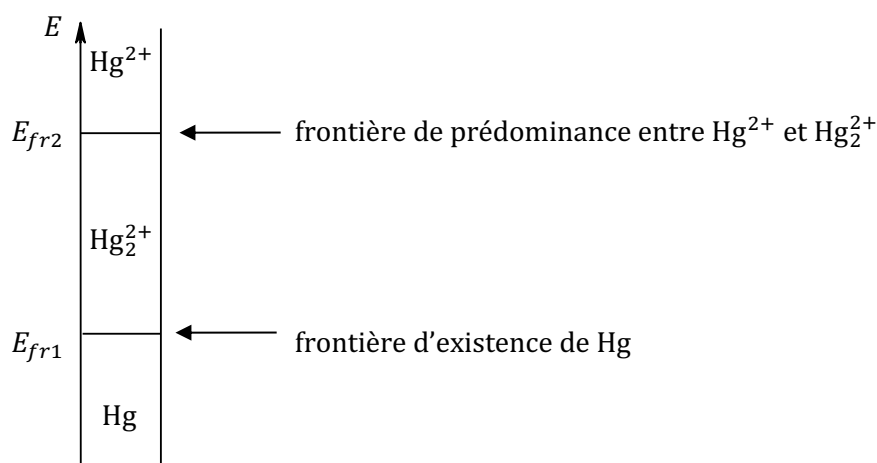
On recense les différentes espèces du mercure qui interviennent et on les classe par leur nombre d'oxydation :

+II	Hg^{2+}
+I	Hg_2^{2+}
0	Hg

Hg étant un corps condensé pur (métal liquide), on recherche sa frontière **d'existence** E_{fr1} dans le couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$.

Hg^{2+} et Hg_2^{2+} étant des solutés, on recherche entre eux leur frontière de **prédominance** E_{fr2} .

Pour les concentrations usuelles, E_{fr1} et E_{fr2} sont a priori voisines de E°_1 et E°_2 . Comme $E^\circ_1 < E^\circ_2$, le diagramme devrait se présenter ainsi :



Pour tracer un diagramme de stabilité et calculer précisément les frontières, il faut définir une **concentration de tracé**. Par définition, il s'agit de la concentration totale en mercure dissous, lorsque la solution est limpide (absence de métal Hg). Comme il y a deux espèces du mercure en solution, on a, en dehors du domaine d'existence de Hg (pour $E \geq E_{fr1}$) :

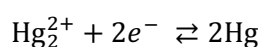
$$C_{tra} = [\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}]$$

Attention : ne pas oublier de multiplier par 2 la concentration de Hg_2^{2+} car chaque ion contient **deux** atomes de mercure.

L'énoncé demande de choisir $C_{tra} = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On peut maintenant calculer le potentiel de chaque frontière :

Couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$:



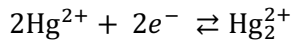
La formule de Nernst est applicable si Hg est présent ($E \leq E_{fr1}$) :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{c^\circ}$$

À la frontière d'existence de Hg, les ions en solution atteignent la concentration de tracé, donc $C_{tra} = [\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] \approx 2[\text{Hg}_2^{2+}]$ si on suppose que Hg^{2+} est en concentration négligeable à cet endroit. On trouve donc :

$$E_{fr1} = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{C_{tra}}{2c^\circ} \right) = 0,77 \text{ V}$$

Couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$:



La formule de Nernst donne en tout point d'équilibre :

$$E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]c^\circ}$$

Il faut alors calculer les concentrations à la frontière de prédominance.

Pour cela, on utilise la **convention de frontière** indiquée dans l'énoncé : on définit la frontière comme le point pour lequel il y a égalité des concentrations en atomes pour les deux membres du couple (autant d'atomes Hg dans Hg^{2+} que dans Hg_2^{2+}). Cela donne la relation suivante :

$$[\text{Hg}^{2+}]_{fr2} = 2[\text{Hg}_2^{2+}]_{fr2}$$

En introduisant cette relation dans celle de la concentration de tracé, on trouve :

$$C_{tra} = 2[\text{Hg}^{2+}]_{fr2}$$

Et donc :

$$[\text{Hg}^{2+}]_{fr2} = \frac{C_{tra}}{2}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}]_{fr2} = \frac{C_{tra}}{4}$$

Finalement :

$$E_{fr2} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = 0,89 \text{ V}$$

Comme $E_{fr2} > E_{fr1}$, Hg_2^{2+} présente bien un domaine de stabilité et la solution est bien limpide en E_{fr2} .

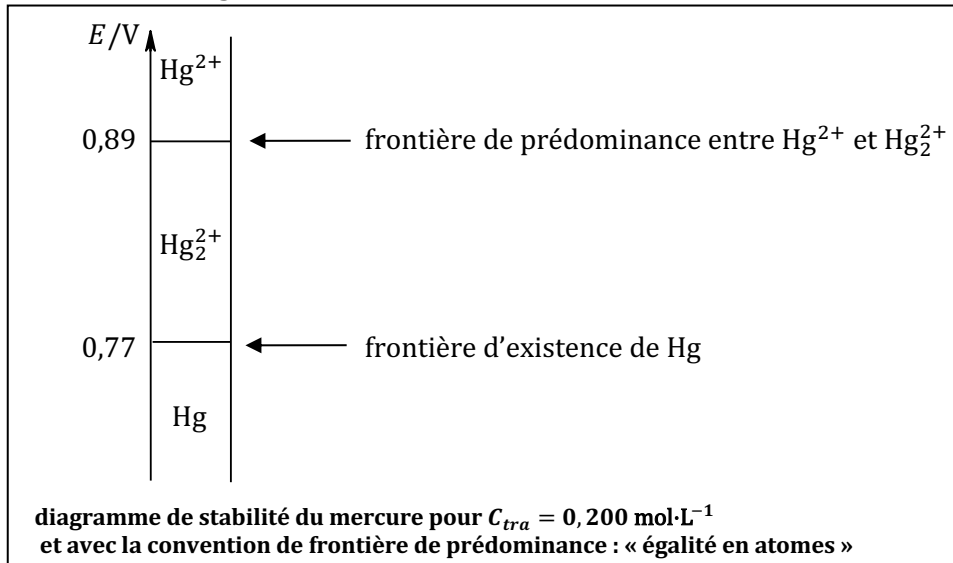
Remarque : si on trouvait $E_{fr2} < E_{fr1}$ cela signifierait que Hg_2^{2+} n'est pas stable et se dismute quasiment totalement. Il faudrait alors tracer le diagramme d'existence du couple Hg^{2+}/Hg .

On vérifie l'hypothèse :

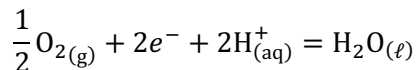
En $E = E_{fr1}$, l'unicité du potentiel $0,77 \text{ V} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{fr1}^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_{fr1}c^\circ}$ permet de calculer

$[\text{Hg}^{2+}]_{fr1} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable (à 1% près) devant $[\text{Hg}_2^{2+}]_{fr1} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On peut alors tracer le diagramme :



2) On écrit le couple d'oxydation de l'eau :



En présence d'une atmosphère contenant du dioxygène à la pression partielle p_{O_2} , le potentiel de solution est :

$$E = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^2 \right)$$

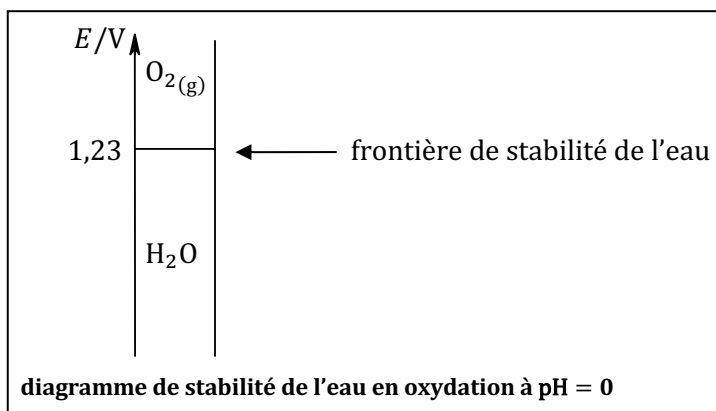
Le potentiel pour lequel l'eau commence à s'oxyder en dioxygène est celui pour lequel des bulles de O_2 pur se forment dans le liquide. Si la pression est la pression usuelle de $p^\circ = 1 \text{ bar}$, le potentiel vaut donc :

$$E_{fr3} = E^\circ_3 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^2 = E^\circ_3 - e^\circ \text{pH}$$

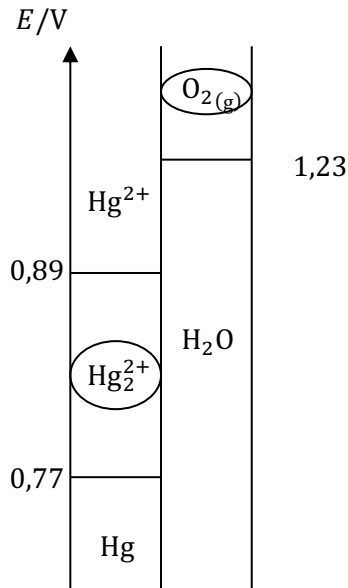
On voit que cette frontière dépend du pH.

À $\text{pH} = 0$, on trouve :

$$E_{fr3} = E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$$

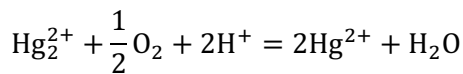


3) On superpose les diagrammes des deux questions précédentes.



On constate que O_2 et Hg_2^{2+} sont dans des **domaines disjoints**. Le dioxygène de l'air a donc tendance à oxyder les ions Hg_2^{2+} en ions Hg^{2+} de manière quasi-totale. Cette réaction est lente, mais inexorable, c'est pourquoi on ne peut pas conserver longtemps une solution d'ions Hg_2^{2+} au laboratoire.

4) En combinant les demi-équations électroniques déjà écrites aux questions 1 et 2, on peut écrire l'équation de la réaction modélisant l'oxydation de Hg_2^{2+} par O_2 dont on a parlé à la question 3 :



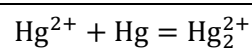
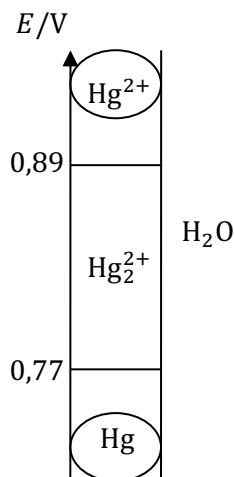
Après cette oxydation, la solution contient (on note x l'avancement volumique) :

$$[Hg^{2+}]_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 2x$$

$$[Hg_2^{2+}]_1 = C_0 - x = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

a) On ajoute quelques gouttes de mercure liquide à cette solution, en l'absence d'air.

On voit sur le diagramme du mercure que Hg et Hg^{2+} sont dans des domaines disjoints, ils vont donc réagir l'un avec l'autre selon une réaction de **médiamutation** quasi-totale pour régénérer les ions Hg_2^{2+} :



La constante d'équilibre de cette réaction a pour expression, en présence de mercure liquide :

$$K^\circ = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

Pour trouver sa valeur, on écrit qu'à l'équilibre, en présence de mercure, il y a unicité du potentiel de la solution :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{c^\circ} = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]c^\circ}$$

$$e^\circ \log K^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

$$K^\circ = 10^{\frac{E^\circ_2 - E^\circ_1}{e^\circ}} \approx 73$$

Cette constante d'équilibre est grande devant 1, la réaction est favorable.

b) On fait le bilan de matière de la réaction de médimutation. On sait qu'il reste du mercure liquide. La réaction étant quasi-totale, on trouve :

$$[\text{Hg}_2^{2+}]_2 = 0,110 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Hg}^{2+}]_2 : \text{traces}^*$$

*D'après la loi de l'équilibre chimique, $[\text{Hg}^{2+}]$ est 73 fois plus faible que $[\text{Hg}_2^{2+}]$, on peut bien considérer cette concentration comme négligeable.

Tant qu'il reste du mercure liquide, cette méthode permet donc bien de maintenir le mercure dissous quasi-exclusivement sous forme d'ions Hg_2^{2+} . Par contre, elle modifie la concentration en ces derniers (elle l'augmente). Elle ne convient donc pas si on veut maintenir une solution de titre précis.