

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ

calculatrice: autorisée

durée: 2 heures

Sujet

<u>Le mercure</u>	2
I. <u>Structure électronique</u>	2
II. <u>Structure cristalline</u>	2
III. <u>Diagramme E-pH</u>	3
IV. <u>Cinétique chimique</u>	4
V. <u>Thermodynamique: changement d'état</u>	5
VI. <u>Thermodynamique: réduction d'oxyde</u>	5
VII. <u>Oxydoréduction en solution aqueuse</u>	6

Le mercure

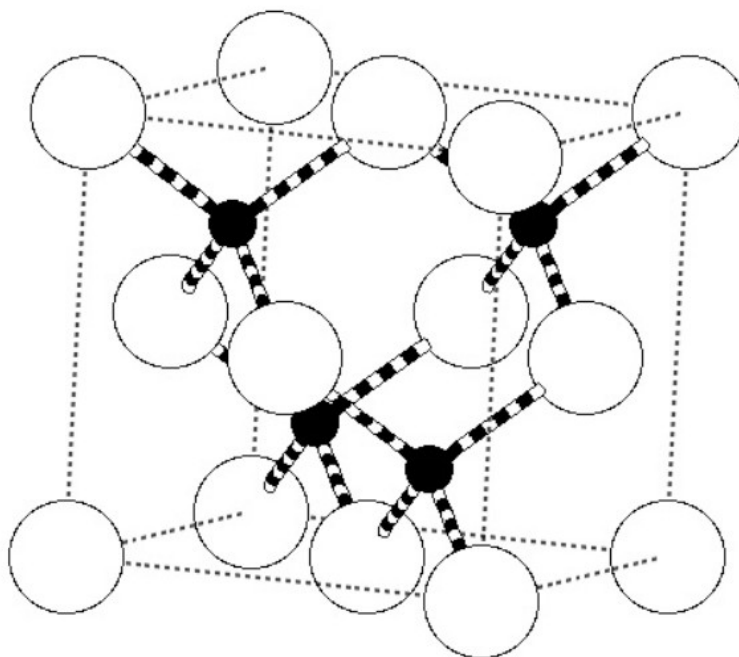
Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

I. Structure électronique

1. Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière. Laquelle ?
2. Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental (principe de Pauli, règle de Klechkowski, règle de Hund)
3. Donner la configuration électronique de l'atome de mercure dans son état fondamental.
4. Quels sont les degrés d'oxydation stables du mercure ? Justifier.

II. Structure cristalline

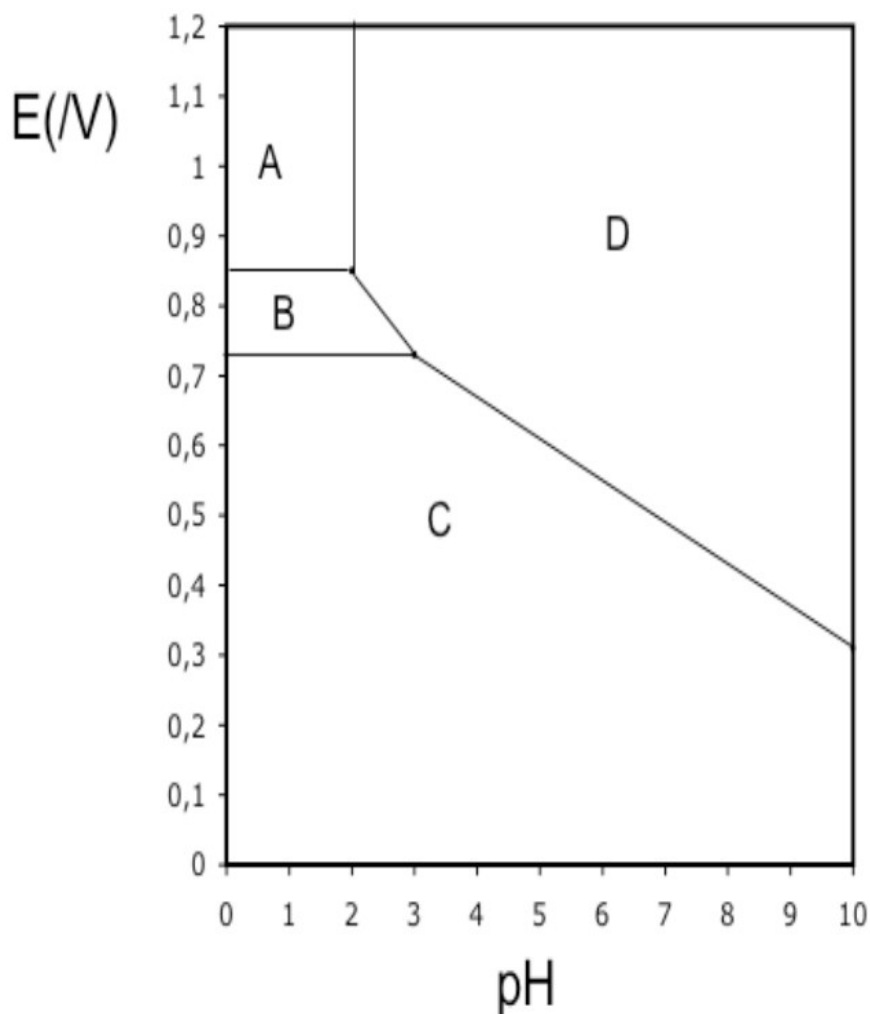
Le minerai le plus important pour l'obtention de mercure est le cinabre de formule HgS . Il existe une variété de même formule, le métacinabre, qui a la structure suivante: les atomes de soufre (en blanc) sont en empilement de type cubique à faces centrées, ceux de mercure (en noir) occupent la moitié des sites tétraédriques.



5. Déterminer le nombre de Hg et le nombre de S par maille en justifiant clairement le calcul.
6. Démontrer l'expression littérale reliant le paramètre de maille a du métacinabre à sa masse volumique ρ .
7. Numériquement, on trouve $a=650 \text{ pm}$. Calculer le rayon de Hg dans cette structure sachant qu'il y a contact entre Hg et S . Donnée : $r(S)=170 \text{ pm}$.

III. Diagramme E-pH

On s'intéresse ici au diagramme potentiel-pH du mercure, représenté ci-dessous à 25°C avec une concentration totale en mercure en solution $c_0=0,01\text{ mol.L}^{-1}$, les frontières entre espèces en solution correspondant à l'égalité de leurs concentrations atomiques en mercure respectives.



Les espèces considérées sont $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{HgO}_{(s)}$, $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$. Les coordonnées $(\text{pH}; E)$ du point commun aux domaines A, B et D sont $(2,00; 0,85)$ et celles du point commun à B, C et D sont $(3,00; 0,73)$.

8. Déterminer les nombres d'oxydation $n.o.$ du mercure dans ces différentes espèces envisagées.

9. Tracer le diagramme primitif: $n.o.$ en fonction du pH .

10. A quelle espèce chimique correspond chaque domaine A, B, C et D ?

11. Déterminer à l'aide du diagramme:

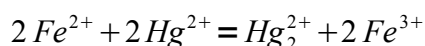
- le potentiel standard du couple $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}/\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$

- le potentiel standard du couple $Hg_2^{2+}(aq)/Hg(l)$ à $25^\circ C$.

12. A quelle réaction correspond la frontière entre A et D (on écrira la réaction pour une mole de A dans laquelle on ajoute de la soude)? Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
13. Justifier la valeur de la pente de la droite séparant les domaines B et D .
14. Que se passe-t-il si on met en présence du mercure liquide avec un acide fort (en supposant l'anion inerte)? Justifier avec précision. Citer un autre métal ayant le même comportement.

IV. Cinétique chimique

On s'intéresse ici à la cinétique de la réaction de réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} :



On supposera que la loi de vitesse suit la forme $v = k [Fe^{2+}]^p [Hg^{2+}]^q$.

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $[Fe^{2+}]_0$ et $[Hg^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires *u.a.* non précisées) :

Expérience n° 1 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$					
$t(u.a.)$	0	1	2	3	∞
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

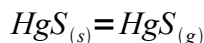
Expérience n° 2 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$					
$t(u.a.)$	0	1	2	4	∞
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

15. Rappeler en quelques lignes le principe de la spectrophotométrie. On rappelle la loi de Beer-Lambert qui donne l'absorbance sous la forme $A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) l c$ ($\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire, l longueur de solution traversée, c concentration du corps absorbant).
16. Expliquer l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0$ dans la première expérience et en déduire l'équation différentielle vérifiée par $[Hg^{2+}]$ dans cette expérience.
17. Expliquer l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 \gg [Hg^{2+}]_0$ dans la seconde expérience et en déduire l'équation différentielle vérifiée par $[Hg^{2+}]$ dans cette expérience. On introduira une constante k' et on indiquera le nom attribué généralement à cette méthode d'étude cinétique.

18. Montrer que l'ordre global de la réaction est 2. Montrer qu'on peut raisonnablement estimer que les ordres partiels vérifient $p=q=1$.

V. Thermodynamique: changement d'état

À une température supérieure à 580°C et à la pression atmosphérique, le cinabre se sublime de manière spontanée. On considère l'équilibre :



19. Écrire la relation entre potentiels chimiques traduisant cet équilibre.

20. En déduire l'expression de la pression de sublimation du cinabre en fonction de T et des potentiels chimiques standard. On rappelle: $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

21. Application numérique : donner un ordre de grandeur de la pression de sublimation à 700°C . On prendra $\mu^\circ(\text{HgS}_{(s)}) = -54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\mu^\circ(\text{HgS}_{(g)}) = -73 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

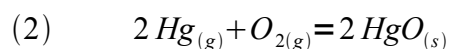
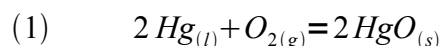
VI. Thermodynamique: réduction d'oxyde

La réaction globale de grillage, en phase homogène gaz, s'écrit :



22. On considère que le système est composé initialement d'une mole de HgS et d'une certaine quantité d'air amenant une mole de O_2 . Déterminer la constante d'équilibre à $T = 700^\circ\text{C}$. Écrire la relation entre cette constante et l'avancement à l'équilibre. En déduire que la réaction est quantitative.

Nous allons à présent nous intéresser à la stabilité de l'oxyde $\text{HgO}_{(s)}$ qui peut se former lors du grillage. La figure (page suivante) représente le diagramme d'Ellingham, donnant la variation d'enthalpie libre standard de réaction d'oxydation du mercure par le dioxygène, ramenée à une mole de dioxygène gazeux.



23. À quelle(s) condition(s) obtient-on des portions linéaires sur un diagramme de ce type ? Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ?

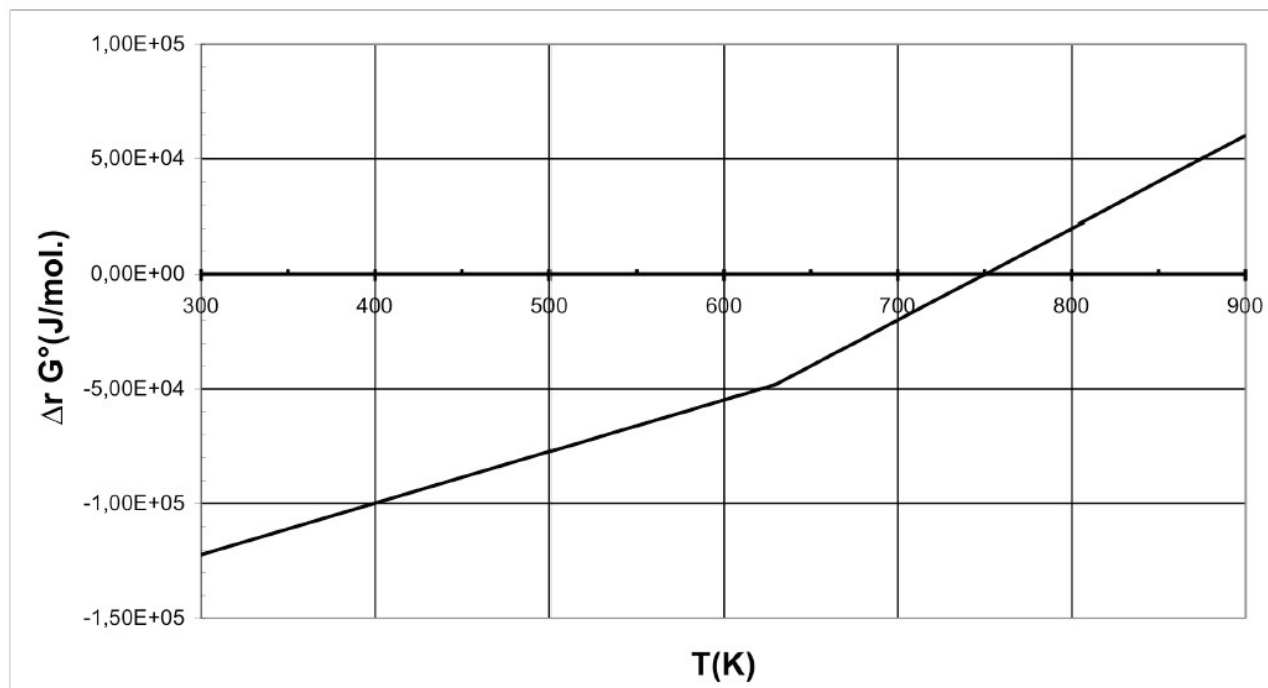
24. Comment explique-t-on la présence d'un changement de pente sur la courbe d'Ellingham ?

25. Affecter à chaque portion linéaire la réaction correspondante. Justifier.

26. Exprimer l'affinité chimique de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ(T)$ de la réaction, de la pression P_{O_2} en dioxygène et de la température T .

27. Peut-on obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ (pression en O_2 dans l'air atmosphérique) ? Justifier par un calcul d'affinité.

28. Établir à partir des données l'expression littérale de $\Delta_r G_2^\circ(T)$, enthalpie libre standard de la réaction (2). Faire l'application numérique et vérifier la cohérence avec le graphe.



29. En s'appuyant sur le diagramme, déterminer la condition sur la température pour favoriser l'obtention de mercure (gaz) à partir de l'oxyde. Vérifier par calcul.
30. Dans une enceinte initialement vide de volume $V = 10\text{ L}$, on introduit 2 mol de HgO et on chauffe à $T = 480^\circ\text{C}$. Déterminer le taux de dissociation de HgO une fois l'équilibre atteint.

VII. Oxydoréduction en solution aqueuse

Un amalgame dentaire, ou « plombage », est un solide obtenu en mélangeant du mercure avec un ou plusieurs alliages en poudre. Ces alliages contiennent en général de l'argent, de l'étain, du cuivre et du zinc.

Lorsqu'on fabrique un amalgame dentaire, on obtient à l'équilibre thermodynamique un solide hétérogène composé d'un assemblage de microcristaux correspondant à des solides de compositions différentes. Nous étudierons dans cette partie la corrosion du plus réducteur de ces solides :

$\text{Sn}_8\text{Hg}_{(s)}$ et nous supposons qu'aucun autre composé présent dans l'amalgame dentaire ne subit de corrosion. C'est pourquoi, nous assimilerons dans toute cette partie un amalgame dentaire à du $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(s)}$ pur

31. Écrire la demi-équation redox correspondant au couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}_{(s)}$.

En fait, le mercure liquide $\text{Hg}_{(l)}$ se combine à $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(s)}$ pour donner le solide $\text{Sn}_7\text{Hg}_{(s)}$.

32. Écrire l'équation de cette réaction. Comment doit-on alors écrire la demi-équation redox correspondant au couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}_{(s)}$, sachant qu'elle ne fait pas apparaître $\text{Hg}_{(l)}$?

33. Écrire l'équation de réduction de l'eau par $\text{Sn}_8\text{Hg}_{(s)}$ et calculer sa constante d'équilibre $K(T)$ à la température du corps humain. On supposera que tous les solides intervenant dans cette équation sont purs. Conclusion?

Données :

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$Z(\text{Hg}) = 80$

à 298 K		
	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Hg}_{(l)}$		76
$\text{Hg}_{(g)}$	59	170
$\text{HgO}_{(s)}$	-91	70
$\text{O}_2(g)$		205

Potentiels standard à 310,15 K , $pH = 7,2$ (conditions biologiques) :

$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}_{(s)} \text{Hg}_{(s)}$: $E^\circ_1 = -0,13 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)}$: $E^\circ_2 = -0,83 \text{ V}$

Réponses

Le mercure

1) Le mercure est un métal liquide aux températures ambiantes.

2) Principe de Pauli :

Deux électrons ne peuvent posséder 4 nombres quantiques identiques.

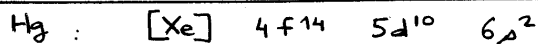
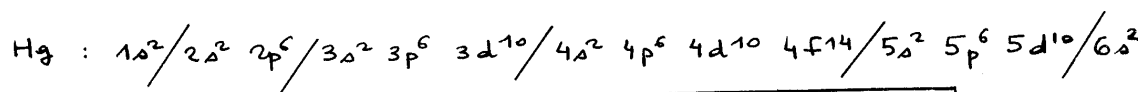
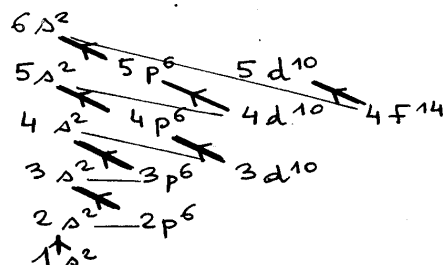
Règle de Klechkowski :

$E_{n,l}$ est une fonction croissante de $(n+l)$ et pour deux valeurs semblables de $(n+l)$ une fonction croissante de n .

Règle de Hund :

Les électrons se disposent dans l'ordre croissant des énergies et pour des niveaux d'énergie dégénérés en occupant le maximum d'orbitales avec des électrons de spin parallèle.

3) Mercure $Z = 80$



4) La suite du sujet donne la réponse à la question.

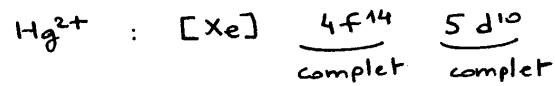
Les degrés d'oxydation stables sont :

II : (cf ion Hg^{2+} , oxyde HgO)

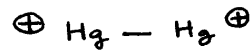
I : (cf ion Hg_2^{2+})

0 : (mercure métallique $\text{Hg}(l)$)

→ Dans Hg^{2+} , le mercure perd les deux électrons de $6s^2$ et acquiert une structure de "pseudo gaz rare".



→ Dans Hg_2^{2+} , le mercure perd un électron et devient $6s^1$ mais se dimérise.



5) nombre de Hg / maille = 4
(8 sites tétraédriques $\times \frac{1}{2}$)

$$\begin{aligned} \text{nombre de S / maille} &= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} \\ &\quad \uparrow \qquad \qquad \uparrow \\ &\quad \text{au sommet} \quad \text{centre des faces} \\ &\quad (\text{compte pour } 1/8) \quad (\text{compte pour } 1/2) \\ &= \span style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px;">4 \end{aligned}$$

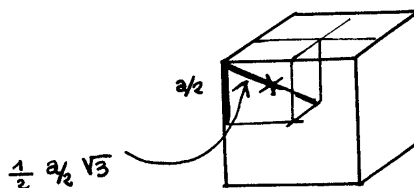
(autant de Hg que de S d'où la formule HgS proposée)

6)

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} \\ &= \frac{4 M(\text{HgS}) / N_A}{a^3} \end{aligned}$$

$$a = \left(\frac{4 M(\text{HgS})}{N_A \rho} \right)^{1/3}$$

7) La contact Hg-S se fait au niveau du site tétraédrique.



Le "petit cube" de côté $a/2$ possède une diagonale $\frac{a}{2}\sqrt{3}$. La distance sommet - centre (centre du site tétraédrique) vaut la moitié soit $\frac{a}{2}\sqrt{3} \frac{1}{2}$.

Le contact se fait selon la diagonale :

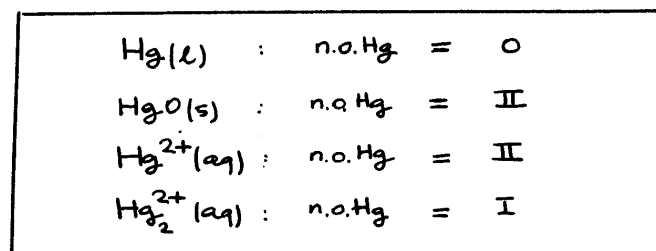
$$R_{Hg} + R_S = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

A.N.

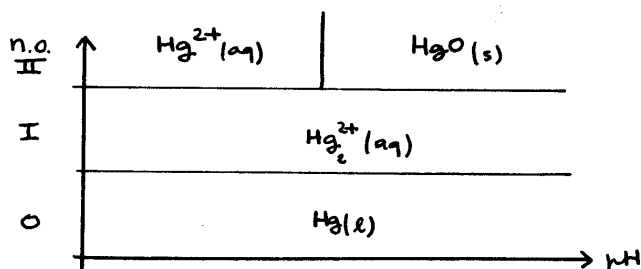
$$\begin{aligned} R_{Hg} &= \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_S \\ &= \frac{650\sqrt{3}}{4} - 170 \\ &= 281,5 - 170 \end{aligned}$$

$$R_{Hg} = 111 \text{ pm}$$

8)



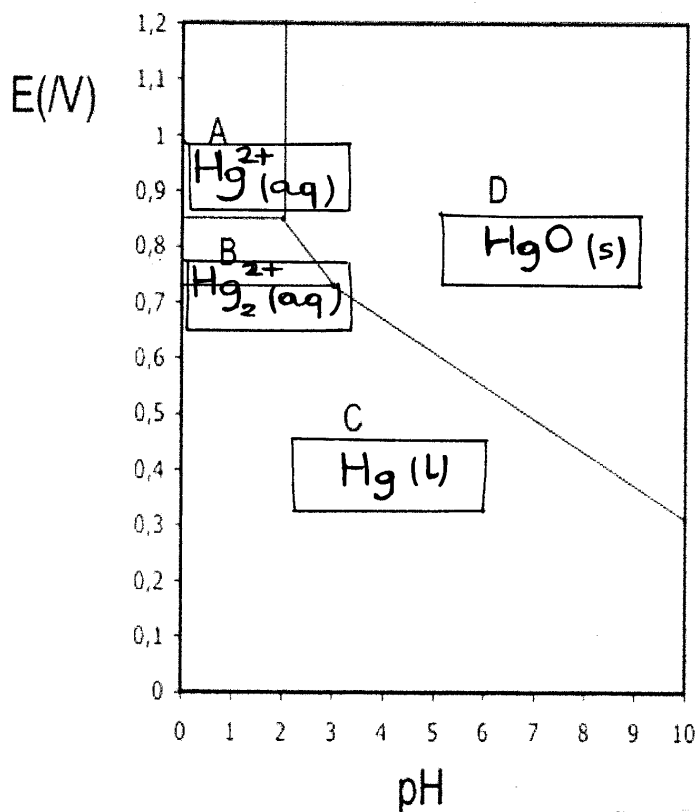
9)



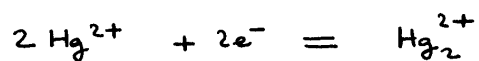
Les oxydes (et hydroxydes) sont basiques donc à pH plus élevé.

10) En se basant sur le diagramme primitif, on obtient alors :

(on remarquera que Hg_2^{2+} se dissout donc vers pH 2 ou 3)



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



$$E = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

à la frontière :

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

$$c_0 = [\text{Hg}^{2+}] + 2 [\text{Hg}_2^{2+}]$$

donc

$$[\text{Hg}^{2+}] = 2 [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{c_0}{2}$$

$$E_{\text{frontière}} = E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{0.06}{2} \log \frac{(c_0/2)^2}{c_0/4}$$

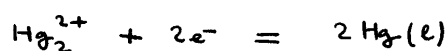
$$= E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} + \frac{0.06}{2} \log c_0$$

$$E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = E_{\text{frontière}} - 0,03 \log c_0$$

$$\text{A.N.} = 0,85 - 0,03 \log 10^{-2}$$

$$E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0,91 \text{ V}$$

Couple $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}(l)$



$$E = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(l)} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

à la frontière :

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = c_0$$

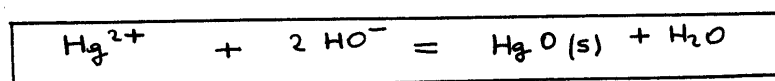
$$E = E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(l)} + \frac{0,06}{2} \log c_0$$

$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(l)} = E_{\text{frontière}} - 0,03 \log c_0$$

$$\text{A.N.} = 0,73 - 0,03 \log 10^{-2}$$

$$E^{\circ}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}(l)} = 0,79 \text{ V}$$

12) La frontière A-D correspond à la nonexistence - existence du solide HgO . Le pH à cette frontière est le pH de début de précipitation de Hg^{2+} lorsque on augmente le pH.



de constante

$$K = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}][\text{HO}^-]^2}$$

$$K_S = [\text{Hg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$$

$$= [\text{Hg}^{2+}] \frac{K_e^2}{h^2}$$

à la frontière :

$$K_S = c_0 \frac{K_e^2}{h_{\text{frontière}}^2}$$

$$\lg K_S = \lg c_0 + 2 (\lg K_e - \lg h_{\text{frontière}})$$

$$\begin{aligned} \text{A.N.} &= 2 + 2 (14 - 2) \\ &= 26 \end{aligned}$$

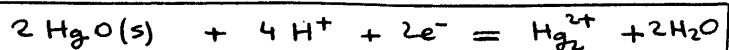
$$K_S = 10^{-26}$$

$$K = 10^{+26}$$

13) frontière BD correspond au couple redox :



on écrit la $1/2$ réaction :



avec

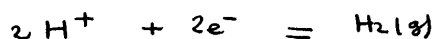
$$E_{\text{frontière}} = A + \frac{0,05}{2} \lg [\text{H}^+]^4$$

$$= A - 0,12 \text{ pH}$$

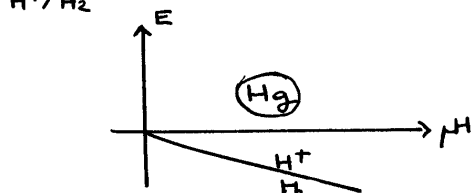
$$\text{pente : } - 0,12 \text{ V/pH}$$

(on peut vérifier que le graphe est cohérent avec ce résultat)

14) on rappelle la frontière pour le couple H^+/H_2



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - 0,05 \text{ pH}$$

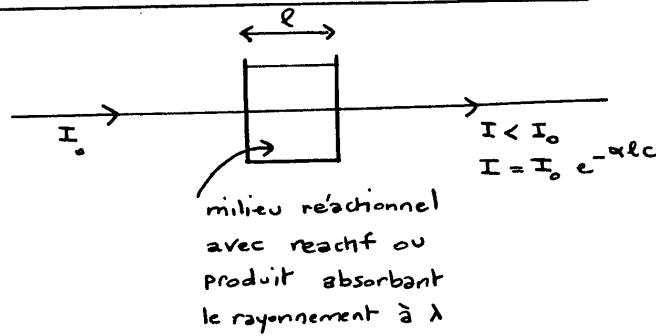


Le domaine de H^+ est donc commun avec celui de $Hg(l)$
 Donc pas de réaction

$Hg(l)$ n'est pas attaqué par H_3O^+

comme le cuivre et les autres métaux nobles.

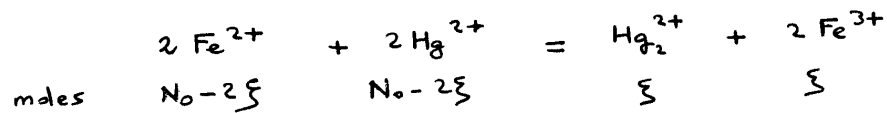
15)



Plus la concentration de la substance qui absorbe est élevée,
 plus l'intensité I est faible en sortie.

$\log \frac{I}{I_0}$ est proportionnel à la longueur traversée
 à la concentration c de
 la substance absorbante.

16)



Pour la vitesse volumique de la réaction :

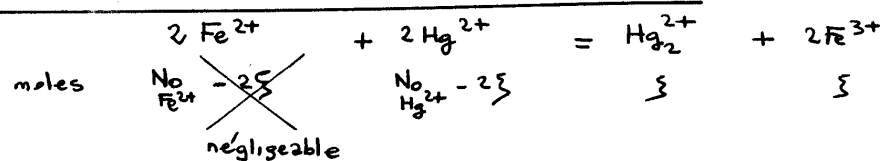
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Hg^{2+}]}{dt} = k [Hg^{2+}]^q [Fe^{2+}]^p$$

Ici, on aura donc $[Fe^{2+}] = [Hg^{2+}]$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Hg^{2+}]}{dt} = k [Hg^{2+}]^{p+q}$$

→ Les réactifs étant dans les proportions stoechiométriques, on aura accès à l'ordre global $p+q$

17)



Pour la vitesse volumique de la réaction :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Hg^{2+}]}{dt} = k [Fe^{2+}]^p [Hg^{2+}]^q$$

Ici on aura donc $[\text{Fe}^{2+}] \simeq [\text{Fe}^{2+}]_0 = \text{cte}$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = \underbrace{k [\text{Fe}^{2+}]^p}_{\text{noté } k'} [\text{Hg}^{2+}]^q$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k' [\text{Hg}^{2+}]^q$$

Il s'agit de la méthode dite :

méthode de dégénérescence de l'ordre

→ Par cette méthode, on aura accès à l'ordre partiel q

18) Si l'ordre global $p+q=2$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k [\text{Hg}^{2+}]^2$$

$$-\int_{[\text{Hg}^{2+}]_0}^{[\text{Hg}^{2+}]} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]^2} = 2k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]_0} = 2k t$$

$$\left(\frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) - 1 = \underbrace{2k [\text{Hg}^{2+}]_0}_{\text{cte}} t$$

avec le tableau proposé pour l'expérience 1

t	0	1	2	3	∞
c/c_0	1	0,5	0,33	0,25	0
$(c/c_0)^{-1} - 1$	0	1	2	3	∞

on voit bien que $\frac{1}{(c/c_0)} - 1$ est proportionnel à t .

(avec les unités utilisées, on a même $\frac{1}{(c/c_0)} - 1$ et t

ont la même valeur numérique)

Si l'ordre partiel $q=1$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Hg}^{2+}]}{dt} = k' [\text{Hg}^{2+}]$$

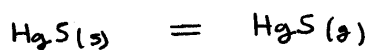
$$-\int_{[Hg^{2+}]_0}^{[Hg^{2+}]_t} \frac{d[Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = 2k' \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{[Hg^{2+}]_t}{[Hg^{2+}]_0} = 2k' t$$

t	0	1	2	4	∞
c/c ₀	1	0,66	0,45	0,20	0
-ln c/c ₀	0	0,42	0,80	1,61	∞

On vérifie bien la loi (avec $2k' \simeq 0,4$)

19)



À l'équilibre chimique

$$\mu_{HgS,s} = \mu_{HgS,g}$$

20)

avec $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, on trouve

$$\mu_{HgS,s}^0(T) = \mu_{HgS,g}^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

P est la pression d'équilibre (pression de sublimation)

$$P = P^0 \exp \left(\frac{\mu_{HgS,s}^0(T) - \mu_{HgS,g}^0(T)}{RT} \right)$$

21)

A.N.

$$P_{\text{bar}} = 1 \exp \left(\frac{-54 \cdot 10^3 - (-73 \cdot 10^3)}{8,3 \times (700 + 273,15)} \right)$$

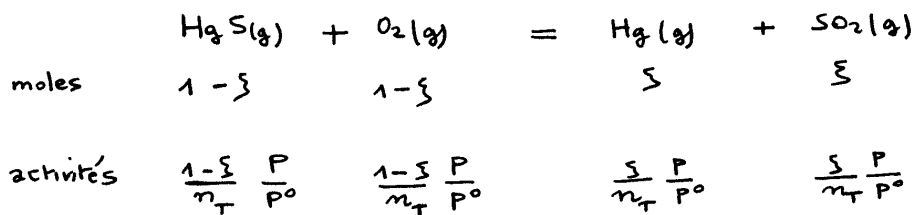
$$P = 10,5 \text{ bar}$$

22) $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

A.N. $= \exp\left(-\frac{-309 \cdot 10^3}{8,3 \times 973,15}\right)$

$$K^\circ(T) \simeq 4 \cdot 10^{16}$$



moles total
gaz

$$n_T = 1 - \xi + 1 - \xi + \xi + \xi + 4 \text{ (N}_2\text{)} = 6$$

$$K^\circ(T) = \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}}\right)^2$$

A.N.

$$\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} = 2 \cdot 10^8$$

$$\xi_{eq} \simeq 1$$

$$(\xi_{eq} \simeq 1 - 0,5 \cdot 10^{-8})$$

On peut donc en déduire que la réaction est quantitative

23) On trace $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

Sur une portion linéaire, on aura :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Il faut pouvoir considérer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ comme indépendants de la température ce qui revient à faire :

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^\circ(T) &= 0 \text{ donc :} \\ \Delta_r H^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ = \text{cste} \\ \Delta_r S^\circ(T) &= \Delta_r S^\circ = \text{cste} \end{aligned}$$

ordonnée à l'origine :	$(\Delta_r H^\circ)$
pente :	$(-\Delta_r S^\circ)$

24)

Si à une température $T_{\text{chgt état}}$, un produit ou un réactif subit un changement d'état sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, il y a une discontinuité de $\Delta_r H^\circ$ notée $\Delta(\Delta_r H^\circ)$ en lien avec la chaleur latente de changement d'état.

$\Delta_r G^\circ$ ne subit pas de discontinuité $\Delta(\Delta_r G^\circ) = 0$ puisque ce chgt d'état sous P° à $T_{\text{chgt état}}$ s'effectue de manière réversible.

Il y a par contre un $\Delta(\Delta_r S^\circ)$ vérifiant

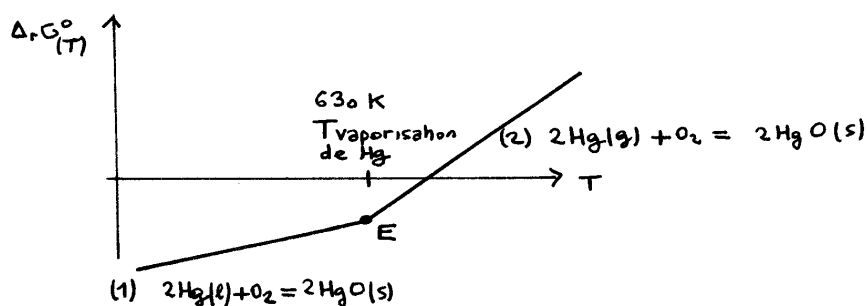
$$\underbrace{\Delta(\Delta_r G^\circ)}_{\text{nul}} = \Delta(\Delta_r H^\circ) - T_{\text{chgt état}} \Delta(\Delta_r S^\circ)$$

le chgt de pente vaut donc :

$$-\Delta(\Delta_r S^\circ) = -\frac{\Delta(\Delta_r H^\circ)}{T_{\text{chgt état}}}$$

25)

Aux températures plus basses, le mercure est liquide.
Aux températures plus élevées, le mercure est gazeux

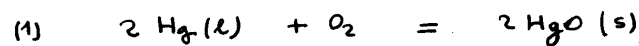


remarque

Au point E, Hg devient gazeux, $H^\circ_{\text{Hg(gaz)}} > H^\circ_{\text{Hg(l)}}$
donc $\Delta_r H^\circ$ diminue pour la réaction d'oxydation
 $\Delta_r S^\circ$ diminue
 $-\Delta_r S^\circ$ augmente.

La pente augmente

26)



$$-A_1 = \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ(T) + RT \ln \frac{1}{P_{\text{O}_2}/P^\circ}$$

$$A_1 = -\Delta_r G_1^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$$

27)

A.N. Expression de A_1 avec $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ (cf air)

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$$

$$\text{kJ.mol}^{-1} = -182 + 0,217 T$$

$$RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = 8,3 T \ln(0,2) \cdot 10^{-3}$$

$$\text{kJ.mol}^{-1} = -0,013 T$$

$$A_1 = 182 - 0,23 T$$

$$\text{kJ.mol}^{-1}$$

On s'aperçoit donc que à P_{O_2} fixe, l'affinité ne dépend ni de P, ni de ξ , mais uniquement de T.
L'équilibre chimique ne serait possible qu'à la température d'inversion sinon il y aurait réaction totale avec rupture de l'équilibre chimique (1).

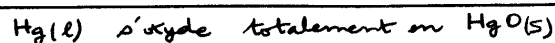
$$\begin{array}{lcl} A_1 < 0 & \begin{array}{c} \uparrow T \\ T > 730 \text{ K} \end{array} & \text{rupture} \leftarrow \\ A_1 = 0 & T_i = 730 \text{ K} & \text{équilibre chimique} \\ A_1 > 0 & T < 730 \text{ K} & \text{rupture} \rightarrow \end{array}$$

Ici, le mercure étant liquide $T < 630 \text{ K}$
 dans ce domaine de température

$$A_1 > 0$$

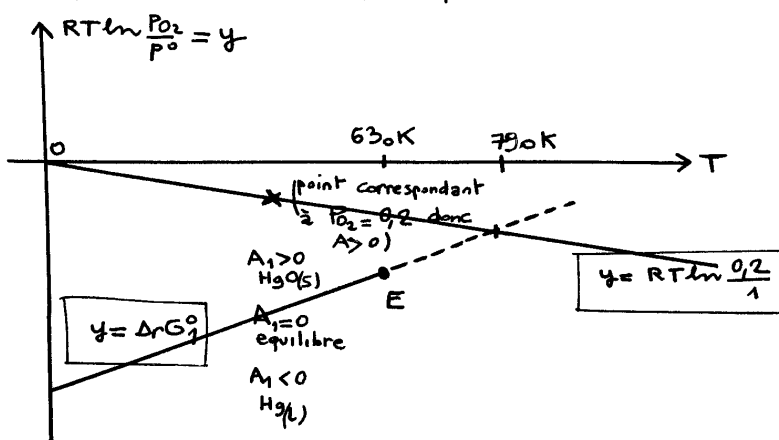
rupture \longrightarrow

Impossible donc d'obtenir $\text{Hg}(l)$. Au contraire :



remarque

On pourrait résoudre graphiquement



Pour $T < 630\text{K}$, on voit bien que

$$\Delta_r G_1^\circ < RT \ln \frac{0.2}{1}$$

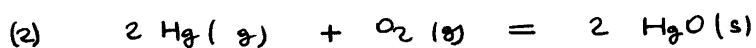
$$0 < -\Delta_r G_1^\circ + RT \ln \frac{0.2}{1}$$

$$0 < A_1$$

La réaction est totale vers la droite \rightarrow

(Pour $T > 790\text{K}$, on aurait $A_1 < 0$)

28)



$$\Delta_r G_2^\circ = \Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ$$

$$= (2 \times -91 - 2 \times 59) - T (2 \times 70 - 2 \times 170 - 205) \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -300 + 0,405 T$$

KJ.mol^{-1}

Vérification avec le graphe :

$$\Delta_r G_2^\circ = 0 \text{ pour } T \simeq 740\text{K} \quad \text{o.k.}$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -50 \text{ pour } T \simeq 620\text{K} \quad \text{o.k.}$$

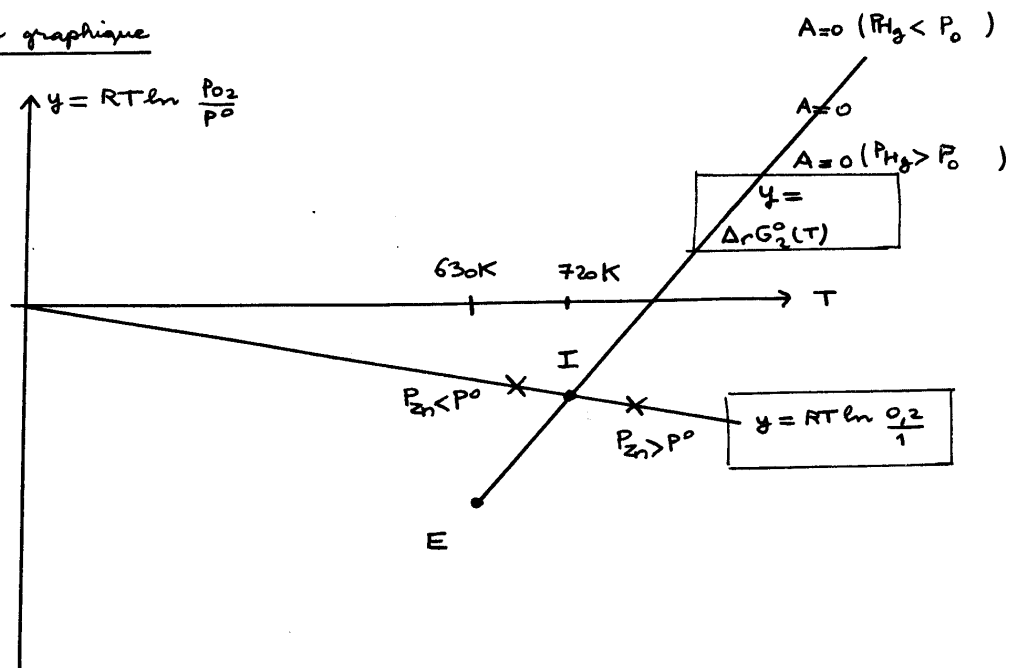
29) Expression de l'affinité pour la réaction (2)

$$\begin{aligned} -A_2 &= \Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^{\circ}(T) + RT \ln Q \\ &= \Delta_r G_2^{\circ}(T) + RT \ln \frac{1}{\left(\frac{P_{H_2}}{P^{\circ}}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P^{\circ}}\right)} \end{aligned}$$

$$A_2 = -\Delta_r G_2^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^{\circ}} \frac{P_{H_2}^2}{P^{\circ 2}}$$

A P_{O_2} fixé (0,2 bar), l'affinité dépend de T mais aussi de P_{O_2} (donc de P , de ξ). Ici, on pourra définir une cote d'équilibre (par exemple, pour la réaction inverse: $K' = \left(\frac{P_{H_2}}{P^{\circ}}\right)_{eq}^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P^{\circ}}\right)_{eq}$)
Donc ici (si HgO est en quantité suffisante) on aura toujours équilibre chimique

Etude graphique



Pour que sur la droite, on ait toujours $y = \Delta_r G_2^{\circ}(T)$

$$\text{soit } 0 = -\Delta_r G_2^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^{\circ}}$$

alors que:

$$\underbrace{A_2}_{\text{nul}} = -\Delta_r G_2^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^{\circ}}\right)_{eq} + RT \ln \left(\frac{P_{H_2}^2}{P^{\circ 2}}\right)_{eq}$$

il faut ajouter la convention: $P_{H_2} = 1\text{ bar}$ sur la droite

En vertu des raisonnements précédents (A_2 est nul, existence de K')

- sur la droite $P_{Hg_{eq}} = 1 \text{ bar}$
- au dessus de la droite (on a augmenté P_{O_2} donc P_{Hg} est plus faible)

$$P_{Hg_{eq}} < 1 \text{ bar}$$

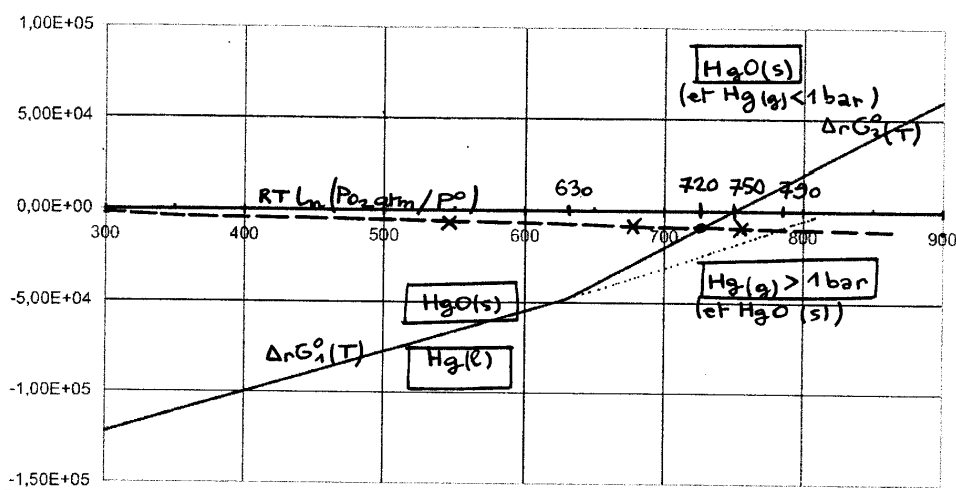
- en dessous de la droite (on a diminué P_{O_2} donc P_{Hg} est plus grand)

$$P_{Hg_{eq}} > 1 \text{ bar}$$

Le "point de fonctionnement" se trouve sur $y = RT \ln 0,2$.

La température en I vaut $\approx 720 \text{ K}$

Si	$T < 720 \text{ K}$	$P_{Hg_{eq}} < 1 \text{ bar}$
si	$T > 720 \text{ K}$	$P_{Hg_{eq}} > 1 \text{ bar}$



Calcul

on fixe à l'équilibre $P_{Hg_{eq}} > 1 \text{ bar}$
et $P_{O_2 eq} = 0,2 \text{ bar}$

$$\text{donc} \quad K' = \frac{1}{K^0} = \left(\frac{P_{Hg}}{P^0} \right)_{eq} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)_{eq} > 0,2$$

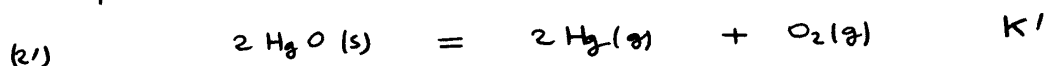
$$K^0 > 5$$

avec $\Delta_r G_2^0(T) = -RT \ln K^0$

$$-300 + 0,405T > -8,3 T \ln 5 \cdot 10^{-3}$$

$$T > 717 \text{ K}$$

30) Ici $T = 480 + 273,15 = 753 \text{ K}$ donc le mercure est gazeux à cette température. On écrit la réaction :



avec $\Delta_r G_{2'}^0 = -\Delta_r G_2^0 = -(-300 + 0,405 T)$

$$= -(-300 + \underbrace{0,405 \times 753}_{\approx 305})$$

$$\approx 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{cf graphe})$$

$$\Delta_r G_{2'}^0 = -RT \ln K'$$

on adopte la valeur approchée

$$K' = 1$$

mdes eq $n-2\xi_{eq}$

activité eq 1

$$2 \text{HgO} = 2 \text{Hg (g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$$

$$\underbrace{2 \xi_{eq} \frac{RT}{VP_0}}_{2P/P_0} \quad \underbrace{\xi_{eq} \frac{RT}{VP_0}}_{P/P_0}$$

$$K' = \frac{1}{P_0} \left(\frac{2P}{P_0} \right)^2$$

$$1 = \frac{4 P^3}{P_0^3}$$

$$P \approx 0,63 \text{ bar}$$

$$\xi_{eq} = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{0,63 \cdot 10^{-5} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,3 \cdot 753}$$

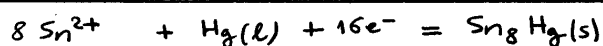
$$\xi_{eq} = 0,10 \text{ mol}$$

On pose $n - 2S_{eq} = n(1 - \alpha)$
avec α taux de dissociation de Hg_0 .

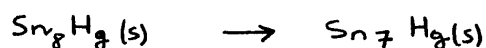
$$\alpha = 10\%$$

31)

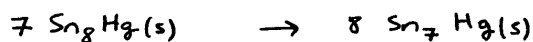
(1)



32)

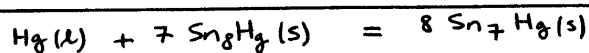


on équilibre pour Sn



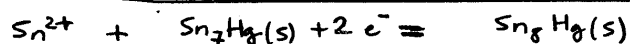
puis pour Hg

(2)



donc $1/2$ réaction en considérant (1) - (2) pour éliminer $Hg(l)$
et en divisant par 8 :

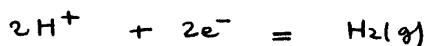
(3)



33)

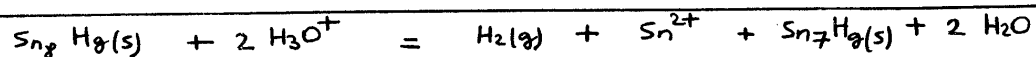
On tient compte de :

(4)



Réaction

(4) - (3)



Avec les données :

$$\log K^0 = \frac{2}{0,06} (-0,83 - (-0,131))$$

$$K^0 = 10^{-23,3} = 5 \cdot 10^{-24} \quad (\text{à } pH = 7,2) \ll 1$$

Amalgame peu attaqué (Reusement)