



CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Chimie

On souhaite construire le diagramme potentiel-pH du mercure en prenant comme concentration de travail $c_{tr} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et en considérant les espèces $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$, $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}$.

- 1) Donner le nombre d'oxydation de chaque espèce et proposer un premier diagramme approximatif.
- 2) Trouver l'équation de la droite frontière du couple $\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$.
- 3) Montrer que $\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$ se dismute si le pH augmente.
- 4) Proposer un tracé complet dans lequel les pentes de chaque droite frontière seront connues.

Données : $pK_s(\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)}) = 26$, $E^0_{\text{Hg}^{2+}_{(aq)}/\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}} = 0,91\text{V}$ et $E^0_{\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}/\text{Hg}_{(l)}} = 0,80\text{V}$

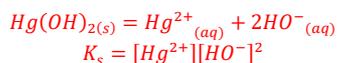


Chimie

On a les NO suivants :

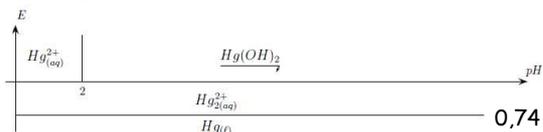
$Hg_{(l)}$	NO=0
$Hg_{2}^{2+}_{(aq)}$	NO=+I
$Hg^{2+}_{(aq)}$	NO=+II

On peut prévoir un pH de précipitation :

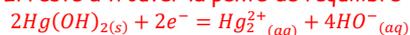


Soit un pH de précipitation de 2.

D'où une allure :



Il reste à trouver la pente de l'équilibre :



$$E = E^0_{Hg(OH)_{2(s)}/Hg_{2}^{2+}_{(aq)}} + 0,03 \text{Log} \frac{1}{[Hg_{2}^{2+}][HO^{-}]^4}$$

Le solide en équilibre avec ses ions implique aussi



$$E = E^0_{Hg^{2+}_{(aq)}/Hg_{2}^{2+}_{(aq)}} + 0,03 \text{Log} \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_{2}^{2+}]}$$

$$E = E^0_{Hg^{2+}_{(aq)}/Hg_{2}^{2+}_{(aq)}} + 0,03 \text{Log} \frac{K_s^2}{[Hg_{2}^{2+}][HO^{-}]^4}$$

$$E = E^0_{Hg^{2+}_{(aq)}/Hg_{2}^{2+}_{(aq)}} + 0,03 \text{Log} \frac{K_s^2}{[Hg_{2}^{2+}]K_e^4} - 0,12 \text{pH}$$

$$E = E^0_{Hg^{2+}_{(aq)}/Hg_{2}^{2+}_{(aq)}} + 0,03 \text{Log} \frac{K_s^2}{[Hg_{2}^{2+}]K_e^4} - 0,12 \text{pH}$$

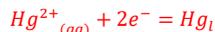
$$E = 1,09 - 0,12 \text{pH}$$

Or ce potentiel atteint la valeur 0,74 à pH = 2,9

Donc il existe un équilibre entre :



Comme précédemment, on a aussi



$$E = E^0_{Hg^{2+}_{(aq)}/Hg_{(l)}} + 0,03 \text{Log} \frac{K_s}{K_e^2} - 0,06 \text{pH}$$

$$E = Cte - 0,06 \text{pH}$$

Par continuité du potentiel, on a :

$$0,74 = Cte - 0,06 * 2,9$$

$$Cte = 0,91 \text{V}$$

Et donc $E^0_{Hg^{2+}_{(aq)}/Hg_{(l)}} = 0,85 \text{V}$

