

Devoir du samedi 10 juin 2017

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

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

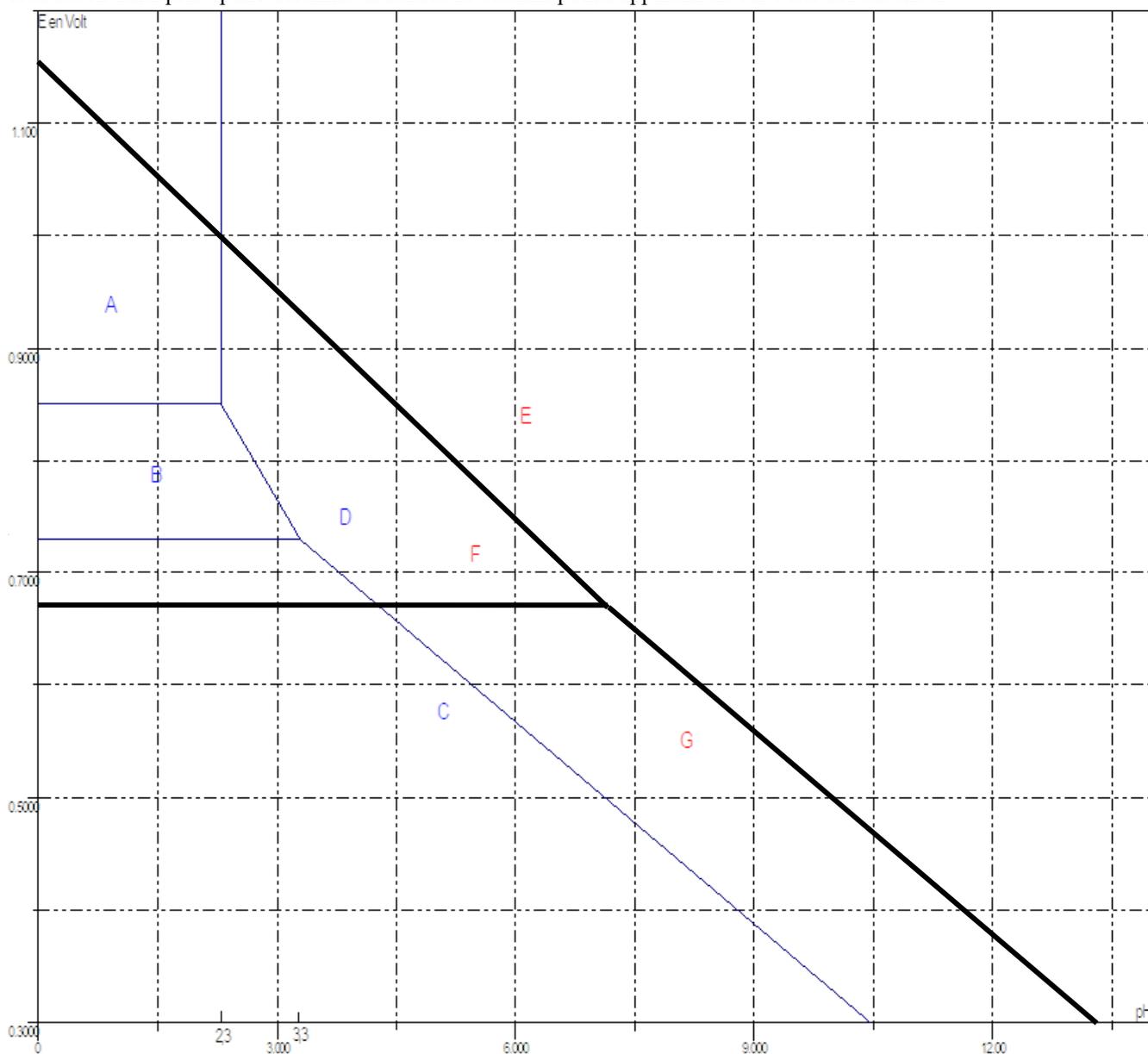
Fascinant mercure

I Etude atomistique

- 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 et les appliquer à l'atome de mercure.
- 3) Quel ion stable va-t-on rencontrer aisément pour le mercure ? Justifier.

II Diagrammes E-pH

Les diagrammes potentiel-pH simplifiés du mercure et de l'iode sont représentés sur la figure ci-dessous. Ils sont tracés pour une concentration de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en espèces solubles. Le diagramme relatif au mercure est en traits fins, celui relatif à l'iode est en traits plus épais. Certaines abscisses de certains points apparaissent sur l'axe des abscisses.



A Diagramme du mercure

Les espèces considérées contenant l'élément mercure sont :

- soit solubles : Hg^{2+} ; Hg_2^{2+} ;
- soit solide : $\text{HgO}_{(s)}$;
- soit seule dans sa phase liquide : $\text{Hg}_{(l)}$.

1) Attribuer pour chacun des domaines A, B, C et D, l'espèce correspondante. Préciser si ce sont des domaines d'existence ou de prédominance. Justifier.

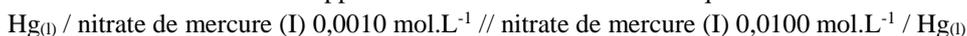
2) On considère l'équilibre suivant : $\text{HgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^{-}_{(aq)}$.

Montrer, grâce au diagramme, que la constante K_s associée est telle que $\text{p}K_s = 25,4$. On prendra $\text{p}K_e = 14,0$.

3) Retrouver la valeur du potentiel standard du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ en utilisant le diagramme.

4) Déterminer par le calcul, en utilisant les deux questions précédentes, le potentiel standard du couple $\text{HgO}_{(s)}/\text{Hg}_2^{2+}_{(aq)}$ puis l'équation de la frontière séparant ces deux espèces.

5) La formule du nitrate de mercure (I) est $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_{2(s)}$, il est totalement dissocié en ses ions en phase aqueuse. On constitue la pile suivante avec les concentrations apportées en nitrate de mercure indiquées :



L'ensemble des solutions est maintenu à $\text{pH} = 1,0$.

a) Citer un acide que l'on peut utiliser pour maintenir le pH à cette valeur, en justifiant très brièvement.

b) La mesure de la f.é.m. de cette pile donne 30 mV ; montrer que cette valeur permet de vérifier sans ambiguïté que le mercure au nombre d'oxydation (I) est présent en solution à l'état de Hg_2^{2+} et non de Hg^+ . Donner ainsi l'équation de dissolution (totale) du nitrate de mercure (I).

6) A une solution de nitrate de mercure (I) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute de la soude jusqu'à $\text{pH} = 13$, on constate la formation de mercure.

a) Justifier cette observation qualitativement. Comment s'appelle ce phénomène ?

b) Écrire l'équation de la réaction correspondante à cette transformation au pH indiqué. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

B Diagramme de l'iode

Les espèces considérées contenant l'élément iode sont solubles: IO_3^- ; I_3^- et I^- .

1) Écrire la représentation de Lewis de l'anion triiodure I_3^- . Quelle est sa géométrie la plus probable ? Justifier brièvement.

2) En déduire les différents nombres d'oxydation rencontrés pour chacune des trois espèces de l'élément iode et attribuer les domaines E, F et G sans justifier.

3) Déterminer par le calcul, la pente de la frontière entre les domaines de IO_3^- et de I_3^- .

C Superposition des diagrammes

Dans cette partie, on se limite uniquement aux indications fournies par le diagramme complété par l'attribution des domaines de prédominance ou d'existence, à l'exclusion de toute autre donnée, pour répondre aux questions posées.

On mélange une solution concentrée d'iodure de potassium et une solution diluée de nitrate de mercure (II). Une réponse qualitative est demandée à chaque fois.

1) Quelle évolution peut-on prévoir en milieu acide de ce mélange initial ? Donner l'équation correspondante.

2) Quelle évolution peut-on prévoir par passage en milieu basique de ce mélange initial ?

3) En réalité, en milieu acide, on observe seulement la formation d'un complexe très stable, le tétraiodomercurate (II) : HgI_4^{2-} Comment peut-on interpréter l'éventuelle contradiction avec la réponse de la question 1) de cette partie ?

III Etudes cristallographiques

A Le cinabre HgS

Les minerais les plus riches en mercure contiennent du cinabre ou sulfure mercurique, HgS . Le cinabre, HgS , cristallise, pour une de ses variétés cristallines, dans une structure dite du type NaCl déformée, de paramètre de maille cubique noté a . On rappelle que NaCl cristallise suivant une structure cubique à face centrée pour les anions avec remplissage de tous les sites octaédriques par les cations.

1) Représenter, en distinguant clairement les cations sodium des anions chlorure, pour la maille conventionnelle de type NaCl, supposé cristal ionique parfait, les ions dont les centres se situent :

- dans un plan correspondant à une face du cube ;
- dans un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
- dans un plan contenant deux arêtes n'appartenant pas à la même face.

- 2) Calculer le nombre de motifs par maille ainsi que la coordinence cation-anion pour la structure de type NaCl.
- 3) Evaluer le paramètre de maille a et la masse volumique du cinabre, HgS, dans l'hypothèse où sa structure cristallographique est de type NaCl.
- 4) Dans l'hypothèse d'une tangence cation-anion et d'une non-tangence anion-anion pour la structure NaCl, quelle inégalité vérifie le rapport des rayons $\frac{r_{Na^+}}{R_{Cl^-}}$?
- 5) Evaluer le rapport des rayons ioniques dans le cinabre. Est-il possible d'envisager une structure de type NaCl pour le cinabre, HgS ? Justifier la réponse.

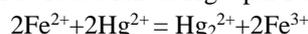
B Le métacinabre

Le minerai le plus important pour l'obtention de mercure est le cinabre mais il existe également une variété de même formule, le métacinabre, qui a la même structure que la blende ZnS : les atomes de soufre sont en empilement de type cubique à faces centrées, ceux de mercure occupent la moitié des sites tétraédriques.

- 1) Représenter la maille conventionnelle correspondante. Pourquoi seule la moitié des sites tétraédriques est occupée ?
- 2) Montrer que la masse volumique de cette nouvelle structure permet de la différencier du cinabre.
- 3) On a trouvé un minerai de mercure et de soufre présentant une densité de 7,75. Quelle hypothèse peut-on faire sur ce nouveau minerai ?

IV Cinétique de la réduction des ions mercure(II) par les ions fer(II)

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



On suppose 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 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	3	∞
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

Expérience n°2 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

$t(\text{u.a.})$	0	1	2	4	∞
$[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

- 1) Rappeler en quelques lignes le principe de la spectrophotométrie.
- 2) Expliquer l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 \gg [Hg^{2+}]_0$ dans la seconde.
- 3) Déterminer les ordres partiels des deux réactifs.

Données

Numéros atomiques

Z(S) = 16

Z(I) = 53

Z(Hg) = 80

Potentils standard

Couple	$Hg_2^{2+}/Hg(l)$	Hg^{2+}/Hg_2^{2+}
E°/V	0,79	0,91

$RT \ln(10)/F = 0,060 \text{ V}$ noté α

Rayons ioniques et constante d'Avogadro

$r_{Hg^{2+}} = 0,120 \text{ nm}$ et $R_{S^{2-}} = 0,170 \text{ nm}$ $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires

M(S) = 32,1 g.mol⁻¹

M(I) = 126,9 g.mol⁻¹

M(Hg) = 200,6 g.mol⁻¹