

Mines Chimie MP 2010 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Héroult (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Élodie Bonnaud-Morin (Professeur agrégé) et Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur à l'université).

Comme chaque année, l'épreuve de chimie des Mines de la filière MP est consacrée à l'étude d'un élément. Cette fois c'est le mercure qui est à l'honneur. L'épreuve n'est pas spécialement difficile, mais sa très courte durée (seulement 1h30) oblige à être particulièrement efficace le jour J pour aller le plus loin possible. Cette épreuve se déroule traditionnellement sans calculatrice et si le concours donne habituellement des valeurs numériques utiles dans l'énoncé, on peut signaler que ce n'est pas vraiment le cas cette année. Certaines applications numériques sont pénibles à faire de tête. Il ne faut pas hésiter à faire des approximations car les plages de résultats acceptés par le jury sont très larges. À propos des applications numériques, le jury signale d'ailleurs dans son rapport qu'« il convient de savoir faire des multiplications et des divisions à la main, ainsi que des additions. De plus, une application numérique ne peut se résumer à une fraction, mais doit être un nombre réel suivi si nécessaire de son unité. »



Le sujet commence classiquement par un peu d'atomistique puis, très rapidement, aborde l'oxydoréduction, qui est le thème central de ce problème. L'oxydoréduction en solution aqueuse est traitée, ainsi que le diagramme potentiel-pH du mercure. On s'intéresse à la cinétique des réactions en utilisant des données expérimentales qu'il faut analyser pour déterminer les ordres partiels. Les méthodes classiques de la dégénérescence de l'ordre et des proportions stœchiométriques sont utilisées. Quelques questions de cristallographie précèdent une partie faisant appel à la thermodynamique, dans laquelle on utilise surtout les grandeurs standard de réaction ainsi que le diagramme d'Ellingham. Enfin, les trois dernières questions abordent la stabilité d'un amalgame dentaire à base de mercure et d'étain.

Ce problème utilise donc une large gamme du programme de chimie de la filière MP. Il reste proche du cours, ce qui permettait, comme d'habitude, aux candidats n'ayant pas négligé la matière durant l'année de faire très vite la différence.

INDICATIONS

- 1 Penser à l'état physique du mercure.
- 2 Le mercure est un métal, c'est donc un réducteur qui peut perdre des électrons.
- 5 Établir les équations des frontières dans le diagramme.
- 8 Penser au diagramme potentiel-pH de l'eau. Le mercure a-t-il un domaine commun avec celui de l'eau ?
- 10 Que deviennent les lois de vitesses dans les deux expériences ? Chacune d'elles a un intérêt sur la détermination des ordres partiels.
- 11 Utiliser l'expérience 1 et regarder l'évolution du temps de demi-réaction lors de l'avancement de la réaction. Montrer que le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale dans le cas d'un ordre global 2.
- 12 Utiliser cette fois l'expérience 2.
- 19 Utiliser l'approximation d'Ellingham.
- 23 Pour obtenir le mercure liquide, il faut réaliser la réaction (2) en sens inverse, soit $\mathcal{A}_2 < 0$.
- 24 Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.
- 26 À quoi est égal K° à cette température ? Calculer l'avancement de la réaction à l'aide des pressions partielles à l'équilibre.
- 29 Utiliser l'affinité chimique standard de la pile associée pour obtenir la constante d'équilibre.

LE MERCURE

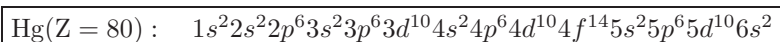
1 Le mercure est liquide aux conditions usuelles de température et de pression.

La température de fusion du mercure est de -39°C . Le mercure et le dibrome sont les deux seuls corps simples liquides à température ambiante sous la pression atmosphérique.

2 Trois règles qui permettent d'établir la configuration électronique d'un atome :

- la règle de **Klechkowski** (ou principe de stabilité) : on remplit les orbitales atomiques par ordre d'énergie croissant ;
- la règle de **Hund** : dans une sous-couche les électrons remplissent un maximum d'orbitales atomiques de façon à ce que leurs spins soient parallèles ;
- la règle de **Pauli** (ou principe d'exclusion) : deux électrons ne peuvent pas avoir le même quadruplet de nombres quantiques, ce qui conduit au fait que deux électrons dans une même orbitale atomique ont des spins opposés.

La configuration électronique du mercure à l'état fondamental est



3 Le mercure est un métal, il peut être oxydé en perdant des électrons. Ce sont les électrons périphériques $6s$ qui sont arrachés. On obtient deux degrés d'oxydation stables. Le degré +I en perdant un électron, la sous-couche $6s$ est alors à moitié remplie et le degré +II en perdant les deux électrons et la sous-couche $6s$ est alors vide.

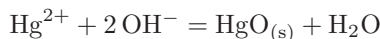


Le rapport du jury précise qu'il convenait ici de ne pas oublier le degré +I, ce qui a trop souvent été le cas des candidats.

4 On considère quatre espèces dans lesquelles le degré d'oxydation du mercure est :

$\text{Hg}(\ell)$	Hg_2^{2+}	Hg^{2+}	$\text{HgO}_{(s)}$
0	+I	+II	+II

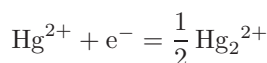
Dans le diagramme, plus le potentiel augmente plus le degré d'oxydation de l'espèce majoritaire ou existante est élevé. De plus, pour le degré +II, $\text{HgO}_{(s)}$ n'existe que si le milieu est suffisamment basique, comme le montre son équation de formation à partir de Hg^{2+} .



On obtient donc les domaines suivants :

A	B	C	D
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	$\text{Hg}(\ell)$	$\text{HgO}_{(s)}$

5 Commençons par le couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$. On écrit la demi-équation électronique et le potentiel de Nernst.



$$E = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right)$$

soit

$$E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}} \right)$$

Il est bon de ne pas oublier que 0,06 V n'est la valeur numérique de la constante de Nernst qu'à 298 K, soit 25°C.

Sur la frontière, on a, d'après les conventions de tracé utilisées ici

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

ce qui conduit, pour le potentiel, à

$$E = E^\circ + 0,06 \log[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$$

On sait de plus que $[\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi, $3[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

d'où $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{0,01}{3} \text{ mol.L}^{-1}$

Le potentiel devient alors, numériquement

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{0,01}{3} \right)$$

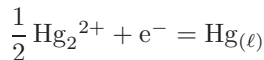
Or, d'après l'énoncé, $E = 0,85 \text{ V}$, donc

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,85 - 0,03 \log \left(\frac{0,01}{3} \right) \text{ (V)}$$

L'application numérique est pénible à faire sans table de logarithmes et l'énoncé ne donne que la représentation graphique de la fonction logarithme népérien. On peut néanmoins remarquer que $0,01/3$ est compris entre 10^{-2} et 10^{-3} , ce qui permet d'encadrer le log entre -2 et -3 et le résultat numérique est alors compris entre 0,91 et 0,94 V.

$$E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,92 \text{ V}$$

Considérons à présent le couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)}$ et utilisons la même méthode.



$$E = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(\ell)}) + 0,06 \log[\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$$

Sur la frontière, comme le mercure liquide n'est pas en solution, on a

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

donc $E = E^\circ + 0,03 \log[\text{Hg}_2^{2+}]$

soit $E^\circ = 0,73 - 0,03 \log(0,01)$

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

6 La frontière entre A et D correspond à la précipitation de $\text{HgO}_{(s)}$ en milieu basique.

