

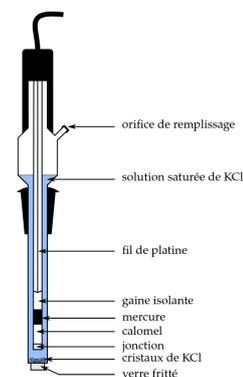
DS Physique 11

Durée : 2h30.

Données : $e^0 \cong \frac{RT}{\mathcal{F}} \approx 0.06 \text{ V}$ à température ambiante.

PARTIE I. ÉLECTRODE AU CALOMEL SATURÉ

Afin de faire des mesures de potentiels en chimie, on n'utilise pas l'électrode standard à hydrogène, du fait de la difficulté technique de sa réalisation. On utilise plus souvent une électrode de référence. Un exemple d'électrode de référence souvent utilisée est l'électrode au Calomel Saturé. Le but de cette partie est de montrer que le potentiel de cette électrode est une constante, relativement indépendante des conditions. Le mercure est un liquide conducteur à température ambiante. Ci-contre, un schéma de l'électrode au Calomel Saturé (Wikipedia).



L'électrode de Calomel utilise du mercure (Hg). Le mercure intervient, entre autre au sein du couple $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$, de potentiel standard de référence $E_1^0 = 0.797 \text{ V}$

1. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée à ce couple.
2. On met en contact du mercure avec une solution contenant des ions Hg_2^{2+} à la concentration c . Quel est le potentiel de l'électrode ainsi formée ? Donnez votre réponse en fonction de E_1^0 , e^0 et c .

En présence d'ions Cl^- , les ions Hg_2^{2+} précipitent pour former un solide appelé "Calomel" $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$. On donne le produit de solubilité de ce solide : $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = K_{s1} \approx 10^{-18}$. On construit le dispositif suivant : dans un récipient, on introduit du mercure, de l'eau pure ($V_0 = 1 \text{ mL}$) et du calomel. La masse molaire du Calomel est notée $M_c \approx 500 \text{ g/mol}$.

3. Écrire l'équation de dissolution du Calomel dans l'eau. Déterminer la concentration des ions Hg_2^{2+} si on a introduit suffisamment de Calomel pour qu'il en reste à l'équilibre thermodynamique.
4. Déterminer la masse minimale de Calomel à introduire pour que la condition ci-dessus soit réalisée. Dans la suite, on considère cette condition toujours réalisée.
5. Déterminer le potentiel de l'électrode $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$ ainsi construite. Faire l'application numérique.

L'eau utilisée n'est pas parfaitement pure et elle contient déjà quelques ions chlorure Cl^- , à la concentration $c_0 = 10^{-4} \text{ M}$, où $M = 1 \text{ mol/L}$.

6. A l'aide d'un tableau d'avancement volumique, déterminer la concentration des ions Hg_2^{2+} dans ce cas, ainsi que le potentiel de l'électrode $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$. Faire l'application numérique.
7. Que penser de ce dispositif comme électrode de référence ?

Pour contrôler la concentration des ions Cl^- , on propose la solution suivante. Dans un récipient on introduit du mercure, de l'eau pure ($V_0 = 1 \text{ mL}$), du calomel en excès et du chlorure de potassium $\text{KCl}(\text{s})$, lui aussi en excès. $\text{KCl}(\text{s})$ est un solide dont la constante de solubilité est $K_{s2} = 10$ (c'est bien le K_s et pas le pK_s). Si dans la suite, vous obtenez des concentrations supérieures à 1 M , c'est normal, on considère que l'activité peut toujours être assimilée à la concentration, même si ce n'est pas super légitime ici. On admet que la réaction : $\text{KCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ est la réaction prépondérante quantitative initiale et que la réaction inverse de cette réaction est la réaction prépondérante de contrôle.

8. En déduire la concentration des ions Cl^- .

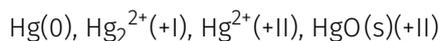
9. En déduire la concentration des ions Hg_2^{2+} . Montrer que le potentiel de l'électrode $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$ au contact de calomel et de KCL saturé ("Électrode au Calomel Saturé") est alors :

$$E = E_1^0 + \frac{e^0}{2} \log_{10} \left(\frac{K_{s1}}{K_{s2}} \right)$$

10. Comment est affecté le potentiel de cette électrode si l'eau utilisée n'est pas pure et contient initialement une concentration $c_0 = 10^{-4} \text{ M}$ de Cl^- ?

PARTIE II. DIAGRAMME E-PH

On se pose la question de l'influence du pH sur le potentiel des espèces associées au mercure. On se restreint aux espèces suivantes (en parenthèse, le nombre d'oxydation du mercure dans cette espèce) :



On souhaite tracer le diagramme E-pH de ces espèces, lorsque la concentration totale en mercure sous toutes ses formes est $c = 10^{-2} \text{ M}$. On donne les potentiels standards suivants :

$$E^0(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) \approx 0.8 \text{ V}$$

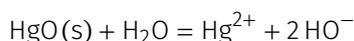
$$E^0(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) \approx 0.9 \text{ V}$$

Par ailleurs on donne : $K_{s3}(\text{HgO}(s)) = 10^{-26}$

11. Donner l'équation de la frontière entre Hg et Hg_2^{2+} .

12. Donner l'équation de la frontière entre Hg_2^{2+} et Hg^{2+} .

La constante de solubilité donnée pour HgO correspond à l'équilibre suivant :



13. En déduire l'équation de la frontière entre Hg^{2+} et $\text{HgO}(s)$.
14. Déterminer la pente de la frontière entre HgO et Hg_2^{2+} .
15. Déterminer la valeur de $E^0(\text{Hg}_2^{2+} / \text{HgO})$ en utilisant un point du graphique où cohabitent Hg^{2+} , Hg_2^{2+} et HgO.
16. En déduire l'équation complète de la frontière entre HgO et Hg_2^{2+} .
17. En déduire qu'il existe une valeur de pH à partir de laquelle Hg_2^{2+} n'est plus stable; déterminer cette valeur.
18. Tracer l'allure du diagramme E-pH du Mercure.