

Oxydoréduction, obtention du mercure-corrigé

Extrait du concours commun polytechnique 1999 TSI

- À quelle condition obtient-on des portions linéaires sur ces diagrammes ? Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham consistant à considérer que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$, et donc aussi l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$, ne dépendent pas de la température, les diagrammes représentant l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ correspondent à une ligne brisée, chaque segment linéaire est associé à un état physique donné des réactants.
- Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente ? L'ordonnée à l'origine correspond donc à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et la pente correspond à l'opposé $-\Delta_r S^0$ de l'entropie standard de réaction.
- a) Influence d'une augmentation de température. La loi de Van't Hoff stipule qu'une réaction exothermique est défavorisée par une augmentation de température. Nous constatons sur les diagrammes que la réaction $2 \text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HgO}$ est toujours exothermique, quel que soit l'état physique du mercure. En effet, les ordonnées à l'origine sont négatives et $\Delta_r H^0 < 0$ correspond à une réaction exothermique. Une augmentation isobare de température favorise donc la décomposition de l'oxyde HgO.

Remarque : on pouvait aussi bien, cela revient au même, évoquer l'expression de la constante d'équilibre $K(T) = \exp(-\Delta_r G^0/RT) = \exp(-\Delta_r H^0/RT) \exp(-\Delta_r S^0/R)$ dont le sens de variation avec la température ne dépend que du signe de T .

- b) Changement de pente sur la courbe d'Ellingham.

Le changement de pente correspond au changement d'état physique du mercure métallique. Le mercure est liquide pour les températures inférieures à T_E et gazeux pour les températures supérieures à T_E —portion (a) du graphe.

Le tableau de valeurs permet de calculer la pente pour la réaction $2 \text{Hg}_{(\ell)} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{HgO}_{(\text{s})}$

Nous avons, pour cette réaction :

$$-\Delta_r S^0 = -2S_m^0(\text{HgO}_{(\text{s})}) + 2S_m^0(\text{Hg}_{(\ell)}) + S_m^0(\text{O}_{2(\text{g})}) = -2 \times 70,3 + 2 \times 76,0 + 205,0 = 216,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

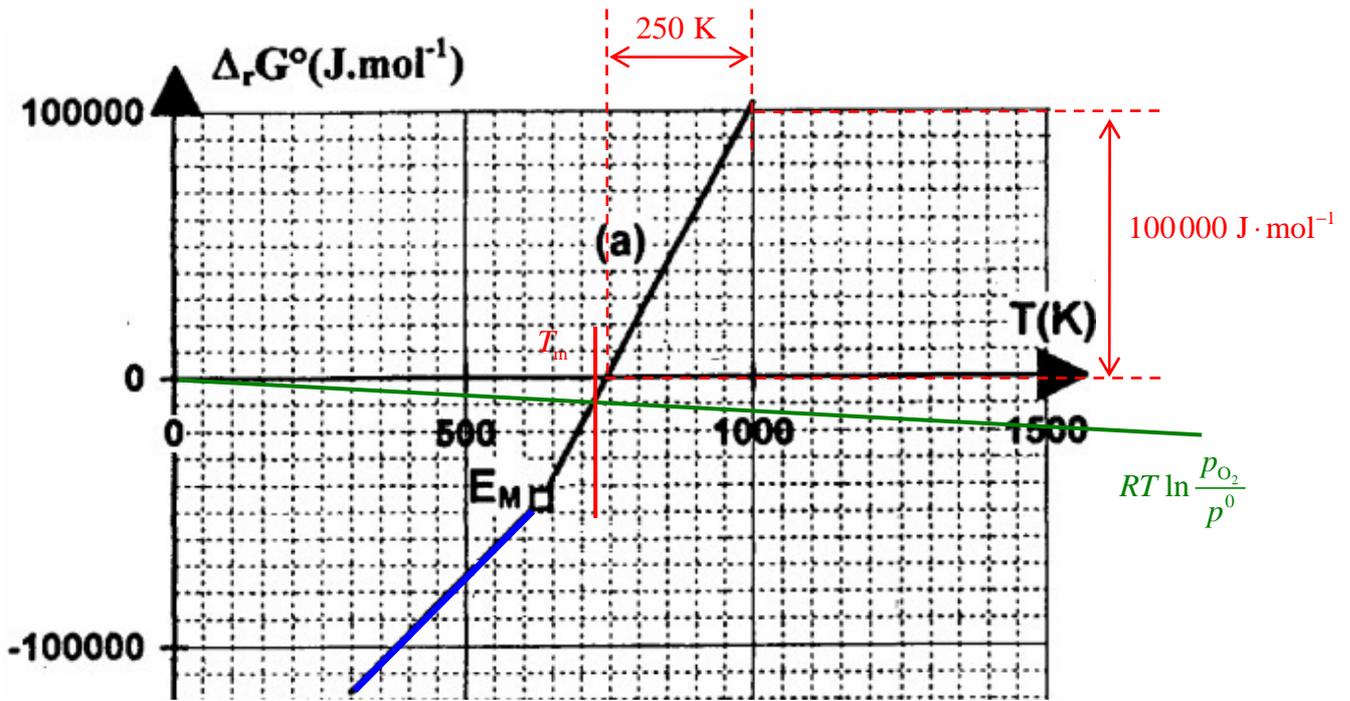
Remarque : nous observons une pente de l'ordre de grandeur de $200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, caractéristique de la disparition d'une mole gazeuse dans l'équation bilan.

Pour la réaction (a) : $2 \text{Hg}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{HgO}_{(\text{s})}$, la disparition de trois moles gazeuses correspond à une pente bien plus importante. Le changement d'état physique du mercure se traduit par la relation

$$S_m^0(\text{Hg}_{(\text{g})}) = S_m^0(\text{Hg}_{(\ell)}) + \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T_E} \text{ et nous en déduisons :}$$

$$-\Delta_r S_{(\text{a})}^0 = -\Delta_r S^0 + 2 \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T_E} = 216,4 + 2 \times \frac{58,1 \times 10^3}{630} = 401 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Sur la courbe, nous observons effectivement une pente de $\frac{100\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{250 \text{ K}} = 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, tout a fait en accord avec le calcul précédent.



3.c) Affinité chimique, obtention impossible du mercure liquide ?

Par définition, $\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q$, avec pour expression, dans le cas présent, du quotient

réactionnel $Q = \frac{a(\text{HgO}_{(s)})^2}{a(\text{Hg}_{(l)})^2 a(\text{O}_{2(g)})}$. L'activité des phases condensées $\text{HgO}_{(s)}$ et $\text{Hg}_{(l)}$ étant égale à 1,

il reste $Q = \frac{1}{a(\text{O}_{2(g)})} = \frac{p^0}{p_{\text{O}_2}}$ et, par conséquent : $\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$

Le graphe représentant $RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}$ en fonction de T est une droite passant par l'origine, de pente $-R \ln \frac{p^0}{p_{\text{O}_2}} = -8,31 \times \ln 5 = -13,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette droite, tracée en vert sur le graphe, est

totalement au dessus du segment correspondant à $\Delta_r G^0(T)$ pour $T < T_E$, surligné en bleu. Cela signifie que l'affinité de la réaction $2 \text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HgO}_{(s)}$ est toujours positive : la réaction inverse ne peut se produire. Dans les conditions de pression indiquées, il est impossible de produire le mercure liquide par simple chauffage de l'oxyde HgO.

3.d) Condition d'obtention du mercure gazeux ?

L'affinité de la réaction $2 \text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{HgO}_{(s)}$ a pour expression : $\mathcal{A} = -\Delta_r G_{(a)}^0 + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2} p_{\text{Hg}}^2}{(p^0)^3}$

Dans le cas particulier où la pression partielle du mercure est égale à un bar, la pression partielle d'oxygène restant inchangée, nous obtenons une expression identique à la précédente, $\Delta_r G^0$ étant simplement remplacé par $\Delta_r G_{(a)}^0$. On lit alors sur le graphe que, dans ces conditions de pressions, l'affinité de la réaction $2 \text{HgO}_{(s)} \rightarrow 2 \text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$ devient positive pour $T > T_m \approx 720 \text{ K}$.

Remarque : la valeur de T_m peut être obtenue par le calcul à partir des données numériques, mais cela n'était pas demandé.