

Oxydoréduction, obtention du mercure

Extrait du concours commun polytechnique 1999 TSI

Données: Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits.
Le mercure Hg est à l'état liquide à 25 °C sous $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

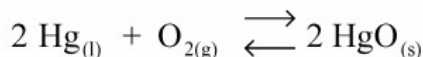
Corps	Hg _(l)	HgO _(s)	O _{2(g)}
Entropie molaire standard à 298 K: $S_m^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	76,0	70,3	205,0
Enthalpie standard de vaporisation à 298 K: $\Delta_{\text{vap}} H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	58,1		
Température d'ébullition sous $P^0 = 1 \text{ bar}$: $T_E (\text{K})$	630		

Le document I joint représente les diagrammes d'Ellingham, donnant l'enthalpie libre standard de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène, ramenées à une mole de dioxygène gazeux.

1. A quelle condition obtient-on des portions linéaires sur ces diagrammes ?
2. Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ?
3. Afin d'analyser la stabilité de l'oxyde mercurique, on étudie le diagramme associé à la réaction :



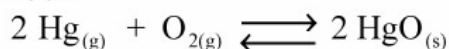
- a) A l'aide du diagramme d'Ellingham et du résultat de la question 2. , prévoir quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression et composition constantes sur l'équilibre (1) :



- b) Comment explique-t-on la présence d'un changement de pente sur la courbe d'Ellingham ? Calculer la pente de la portion (a) et comparer avec le graphe.
- c) Exprimer l'affinité chimique de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ de la réaction, de la pression P_{O_2} , en dioxygène et de la température T. Peut-on obtenir du mercure Hg liquide par simple chauffage de HgO solide sous $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ (pression en dioxygène dans l'air atmosphérique)?

Justifier en traçant sur le document I le graphe donnant $RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}$ en fonction de la température pour cette valeur de P_{O_2} .

- d) On souhaite obtenir du mercure Hg gazeux sous la pression partielle $P_{\text{Hg}} = 1 \text{ bar}$. En appliquant le raisonnement du 3. c) à la réaction (1) :



montrer que cette obtention est possible par simple chauffage de HgO solide au-delà d'une température T_m , la pression en dioxygène étant fixée toujours à 0,2 bar. Déterminer la valeur de T_m à partir du graphe précédent.

DOCUMENT I : Diagramme d'EllinghamTracé relatif à une mole de $O_{2(g)}$ 