Colle de Physique

2/12/2011 - Semaine 9

Exercice

1. Parmi les métaux, le mercure possède une propriété particulière. Laquelle ?

2. Rappeler les régles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental. Donner la structure électronique du mercure.

3. On considère le minerai de métacinabre de formule HgS. Ce cristal a la même structure que la blende (de formule ZnS).
Dessiner la maille du métacinabre.

4. Donner l'expression du paramètre de maille a en fonction de $M(HgS)$, Na, ρ.

5. On donne $a = 650\,pm$, calculer le rayon $r(Hg^{2+})$ sachant $r(S^{2-}) = 170\,pm$.

6. A température supérieure à 580°C et à pression atmosphérique; le cinabre se sublime de manière spontannée. On considère l'équilibre suivant :
$$HgS_{(s)} = HgS_{(g)}$$
Ecrire la relation de potentiels chimiques traduisant cet équilibre.

7. En déduire l'expression de la pression de sublimation du cinabre en fonction de T et des potentiels chimiques standards.

8. Application numérique : donner un ordre de grandeur de la pression de sublimation à 700°C.

9. La réaction globale de grillage s'écrit :
$$HgS_{(s)} + O_{2(g)} = Hg_{(g)} + SO_{2(g)} \qquad \Delta_r G_1^0(973\,K) = -309\,kJ.mol^{-1} \quad (1)$$
On considère le système initialement composé d'une mole de sulfure de mercure et d'une certaine quantité d'air contenant une mole de dioxygène. Déterminer l'avancement maximal de la réaction à T=700°C et p°=1 bar.

Correction

1. Le mercure Hg est liquide sous les conditions normale de pressione t de température, contrairement à tous les autres métaaux.
2. Règle de Klechkowski, règle de hund et principe d'exclusion de Pauli.

$$Hg\ :\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 6s^2 5d^{10}$$

3. Dessin d'une blende.
4. On calcule la masse volumique du métacinabre :

$$\rho = \frac{4\,\frac{M(HgS)}{Na}}{a^3}$$

$$a = \left(\frac{4\,M(HgS)}{Na * \rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

5. D'après la condition de tangence sur la grande diagonale du cube : $a\frac{\sqrt{3}}{4} = r(S^{2-}) + r(Hg^{2+})$, d'ou : $r(Hg^{2+}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(S^{2-})$. Numériquement : $r(Hg^{+2}) = 111\,pm$.
6. On traduit l'équilibre d'un composé entre deux phases :

$$\mu^s_{HgS} = \mu^g_{HgS}$$

7. L'activité d'un solide étant de 1, on peut donc écrire : $\mu^s_{HgS} = \mu^0_{HgS,s}$. A l'équilibre, la pression partielle de $HgS_{(g)}$ est exactement sa pression de sublimation P_s, d'ou :

$$\mu^g_{HgS} = \mu^0_{HgS,g} + RT\,\ln\left(\frac{P_s}{P^0}\right)$$

$$P_s = P^0 \exp\left(\frac{\mu^0_{HgS,s} - \mu^0_{HgS,g}}{RT}\right)$$

8. Application numérique : $P_s \approx 10\,bar$
9. D'après la définitiond e la constante d'équilibre : $K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}}$. Application numérique : $K^0(T = 973K) = 3.95\,10^{16} \geqslant 1$. Les réactifs étant introduits dans les proportions stoechiométriques, on a alors que l'avancement est maximale : $\xi \approx 1$.