

Exercice 10 :

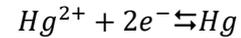
Il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel redox du couple Hg^{2+}/Hg . En effet, en présence de mercure métallique (Hg), les ions Hg^{2+} se transforment en ions Hg_2^{2+} selon la réaction suivante :



1. A partir des valeurs des potentiels standards des couples $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ et $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ à 298 K, calculer la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})$.

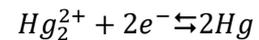
Le potentiel standard de ce couple correspond à la réaction suivante :

(1)



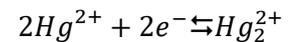
Le potentiel standard du couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ correspond à la réaction :

(2)

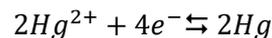
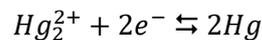
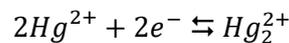


Le potentiel standard du couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ correspond à la réaction :

(3)



Pour obtenir la réaction (1), il faut donc faire $((3) + (2))/2$, en effet :

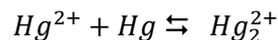


On a donc $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = (E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) + E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}))/2 = (0,91 + 0,80)/2 = 0,86 \text{ V}$

2. Calculer le rapport des concentrations des espèces Hg_2^{2+} et Hg^{2+} dans une solution aqueuse de sel mercurique ($\text{Hg}+\text{II}$) et de sel mercurieux ($\text{Hg}+\text{I}$) en équilibre avec du mercure métallique Hg , à 298K.

Données: $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,80 \text{ V}$

On a donc des ions Hg^{2+} et Hg_2^{2+} en équilibre avec Hg . On a donc la réaction globale suivante :



$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \right) = 0$$

On obtient donc :

$$\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 10^{-\Delta E^\circ/0,059}$$

$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = 0,91 - 0,80 = 0,11 \text{ V}$ d'où :

$$\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 10^{-0,11/0,059} = 0,014$$

Presque 99% des ions mercures sont sous la forme Hg^{2+} .