PCSI-option PC 2010/2011

Corrigé du
Devoir Surveillé de chimie n°6

Partie I : Un petit mélange pour commencer…

1) Diagramme de prédominance :

$H_2C_2O_4$	1,2	$HC_2O_4^-$	4,3	$C_2O_4^{2-}$	pH

2) L'oxalate de sodium se dissout intégralement en Na^+ et $C_2O_4^{2-}$ en solution aqueuse.

On a donc ici à faire à une solution d'ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ de concentration apportée :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} = 0{,}010 \text{ mol·L}^{-1}$$

L'ion oxalate est une base faible ; la réaction prépondérante est a priori la réaction avec l'eau conduisant à $HC_2O_4^-$:

	$C_2O_4^{2-}$	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$HC_2O_4^-$	+	HO^-	$K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{-9{,}7}$
apporté	C_0				0		0	
équilibre	$C_0 - x$				x		x	(concentrations)

On est certain que $C_2O_4^{2-}$ restera très majoritaire à l'équilibre car, comme on dissout une base, on aura nécessairement pH $\geq$ 7,0. On sera donc largement dans le domaine de prédominance de $C_2O_4^{2-}$.

On fait donc naturellement l'hypothèse $x \ll C_0$ et on résout :

$$K_{b2} = \frac{x^2}{C_0}$$

$$x = \sqrt{K_{b2} \times C_0} = 1{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ mol·L}^{-1} = [HO^-] = [HC_2O_4^-]$$

… on trouve bien : $x \ll C_0$.

Il faut maintenant vérifier que la réaction que l'on a considérée était bien la réaction prépondérante. Pour cela on calcule :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} \approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ mol·L}^{-1} \ll x : \text{autoprotolyse de l'eau négligeable}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{K_{a1}} = 1{,}6 \cdot 10^{-13} \text{ mol·L}^{-1} \ll x : \text{deuxième basicité de } C_2O_4^{2-} \text{ négligeable}$$

Le résultat est valide :

$$\boxed{\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 8{,}2}$$

3) Dans la solution que l'on constitue dans cette partie, on a apporté :

- des ions oxalate à la concentration $C_0 = \frac{n_0}{V_0} = 0{,}010$ mol·L^{-1} ;

- des ions H_3O^+ à la concentration $C_1 = \frac{n_1}{V_0} = 0{,}020$ mol·L^{-1}.

H_3O^+ étant l'acide le plus fort dans l'eau, on s'attend à ce qu'il réagisse quasi-totalement avec la base faible $C_2O_4^{2-}$ (utiliser une échelle de pK_a si nécessaire…).

Il y a alors deux méthodes équivalentes pour résoudre ce problème :

Méthode 1

On s'aperçoit qu'il y a assez de H_3O^+ pour protonner deux fois $C_2O_4^{2-}$ (c'est-à-dire pour protonner $C_2O_4^{2-}$ puis $HC_2O_4^-$). Dans ce cas, on peut faire le bilan de ces deux protonnations (on peut aussi les écrire successivement) :

	$2H_3O^+$	+	$C_2O_4^{2-}$	$\rightleftarrows$	$H_2C_2O_4$	+	H_2O	
apporté	0,020		0,010		0			
bilan	0		0		0,010			(concentrations en mol·L^{-1})

À l'issue de cette réaction, on voit que **la solution est équivalente à une solution de l'acide faible $\mathbf{H_2C_2O_4}$ à la concentration apportée $\boldsymbol{C_0 = 0,010}$ mol·L^{-1}**.

La réaction prépondérante avec l'eau est alors a priori celle conduisant à $C_2O_4H^-$:

	$H_2C_2O_4$	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$HC_2O_4^-$	+	H_3O^+	$K_{a1} = 10^{-1,2}$
apporté	C_0				0		0	
équilibre	$C_0 - x$				x		x	(concentrations)

On voit immédiatement que puisque $x < C_0 = 0{,}010$ mol·L^{-1}, le pH sera nécessairement supérieur à 2,0… On est donc sûr de ne pas être dans le domaine de prédominance de $C_2O_4H_2$ à l'équilibre ; il est inutile de supposer que x puisse être négligeable devant C. L'acide oxalique est un acide trop fort pour qu'on puisse négliger sa dissociation.

On résout l'équation du deuxième degré :

$$K_{a1} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$x^2 + K_{a1}x - K_{a1}C_0 = 0$$

… et on trouve $x = 0{,}0088$ mol·L^{-1} $= [H_3O^+] = [HC_2O_4^-]$.

Il faut maintenant vérifier que la réaction de l'acide sur l'eau ci-dessus était bien la réaction prépondérante. Pour cela on calcule :

$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \approx 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ mol·L^{-1} $\ll x$: autoprotolyse de l'eau négligeable

$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{[H_3O^+]} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1} $\ll x$: deuxième acidité de $H_2C_2O_4$ négligeable

Le résultat est donc valide.

Méthode 2

On fait d'abord le bilan de la première protonnation de $C_2O_4^{2-}$:

	H_3O^+	+	$C_2O_4^{2-}$	$\rightleftarrows$	$HC_2O_4^-$	+	H_2O	
apporté	0,020		0,010		0			
bilan	0,010		0		0,010			(concentrations en mol·L^{-1})

À l'issue de cette réaction, on voit que **la solution est équivalente à une solution de $\mathbf{HC_2O_4^-}$ à la concentration apportée $\boldsymbol{C_0 = 0,010}$ mol·L^{-1} et de $\mathbf{H_3O^+}$ à la même concentration**.

La réaction la plus avancée que l'on peut alors écrire est la protonnation suivante conduisant à $H_2C_2O_4$. Mais il est facile de voir que cette réaction ne sera pas quasi-totale. En effet, la quantité de H_3O^+ ne pouvant que diminuer, le pH sera nécessairement supérieur à 2,0. Par conséquent, on ne peut pas se trouver dans le domaine de prédominance de $H_2C_2O_4$ à l'équilibre.

On traite donc cette deuxième protonnation comme la réaction prépondérante, conduisant directement à l'état d'équilibre :

	H_3O^+	+	$HC_2O_4^-$	$\rightleftarrows$	$H_2C_2O_4$	+	H_2O	$\frac{1}{K_{a1}} = 10^{+1,2}$
apporté	0,010		0,010		0			
bilan	$0,010 - x$		$0,010 - x$		x			(concentrations en mol·L^{-1})

On résout l'équation du deuxième degré :

$$\frac{1}{K_{a1}} = \frac{x}{(0,010 - x)^2}$$

$$x^2 - (K_{a1} + 0,020)x + 0,010^2 = 0$$

… et on trouve $x = 0,0012 \text{ mol·L}^{-1} = [H_2C_2O_4]$.

Il faut maintenant vérifier que la réaction ci-dessus était bien la réaction prépondérante. Pour cela on calcule :

$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \approx 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol·L}^{-1} \ll x$: autoprotolyse de l'eau négligeable

$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{[H_3O^+]} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1} \ll x$: acidité de $HC_2O_4^-$ négligeable

Le résultat est donc valide.

Conclusion

Les deux méthodes conduisent bien sûr au même résultat :

$$\boxed{\begin{array}{c} [H_2C_2O_4] = 0,0012 \text{ mol·L}^{-1} \\ [HC_2O_4^-] = [H_3O^+] = 0,0088 \text{ mol·L}^{-1} \\ \text{pH} = 2,1 \\ [HO^-] = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol·L}^{-1} \\ [C_2O_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1} \end{array}}$$

$$\boxed{\text{Le taux de conversion de } C_2O_4^{2-} \text{ en } H_2C_2O_4 \text{ n'est que de } \frac{[H_2C_2O_4]}{C_0} = 0,12\ (12\%)}$$

Partie II : Titrage d'un mélange d'acides suivi par pH-métrie

N.B. On notera AH l'acide acétique (éthanoïque) CH_3COOH et A^- sa base conjuguée, l'ion acétate CH_3COO^-.

A) Dosage pH-métrique

1) Le pH-mètre est un voltmètre qui mesure la différence de potentiel entre deux électrodes :

- une électrode de référence (en général l'électrode au calomel saturée en KCl) ;
- l'**électrode de verre**, dont la partie active est une fine membrane de verre qui se polarise selon le pH de la solution

La relation entre la différence de potentiel (ddp) mesurée entre ces deux électrodes et le pH est approximativement affine : $U = a + b \times \text{pH}$, où a et b sont des constantes dépendant des électrodes utilisées et de la température.
L'étalonnage a pour but de déterminer ces constantes a et b afin que l'appareil puisse convertir la ddp U qu'il mesure en une valeur de pH.

Comme il y a deux constantes à déterminer, on a besoin de deux solutions tampon (étalonnage à deux points). Typiquement, on étalonne d'abord avec une solution tampon de pH $= 7,0$, puis avec une solution tampon de pH proche de la zone qui nous intéresse le plus.

2) L'acide le plus fort est l'ion H_3O^+. On définit donc comme première réaction de titrage :

$$\boxed{(\text{RT1}) \quad H_3O^+ + HO^- \rightleftarrows 2H_2O \quad K_1 = \frac{1}{K_e} = 10^{+14}}$$

La deuxième réaction de titrage est celle de l'acide faible :

$$\boxed{(\text{RT2}) \quad AH + HO^- \rightleftarrows A^- + H_2O \quad K_2 = \frac{K_a}{K_e} = 10^{+9,2}}$$

3) Entre $V = 0$ et $V = V_{E1}$ a lieu la réaction (RT1). Les ions H_3O^+ sont consommés progressivement, donc le pH augmente. Le pH varie peu tant qu'il reste des ions H_3O^+, tant que leur concentration ne change pas d'ordre de grandeur.

En $V = V_{E1}$, c'est l'équivalence de RT1 : les ions H_3O^+ sont épuisés, donc le pH augmente plus rapidement, puis la réaction RT2 commence et on entre dans la zone tampon du couple AH/A^-. **Le saut de pH est peu marqué car $\frac{K_1}{K_2}$ vaut à peine 10^5 : les réactions ne sont pas suffisamment successives**. On peut aussi le voir car le pH en V_{E1} est d'environ 3,0 ; donc $\frac{[A^-]}{[AH]} \approx 10^{3,0-4,8} = 0,015$: il y a déjà 1 à 2% de A^- en V_{E1}, la réaction RT2 a donc un peu commencé.

Entre $V = V_{E1}$ et $V = V_{E2}$, se produit la réaction RT2 qui transforme progressivement AH en A^-. On est donc dans le zone tampon de ce couple ; le pH varie peu.

En $V = V_{E2}$, AH est épuisé. On quitte donc brusquement la zone tampon. **Le saut de pH est très marqué car la constante K_2 est vraiment très grande : $K_2 = 10^{+9,2} \gg 1$** : les ions HO^- sont quasi-totalement consommés avant V_{E2}, puis ils s'accumulent brusquement dans le milieu après V_{E2}.

4) Par définition des équivalences, on trouve :

$$C_1 V_0 = C_B V_{E1} \text{ pour (RT1)}$$

$$C_2 V_0 = C_B (V_{E2} - V_{E1}) \text{ pour (RT2)}$$

Applications numériques :

$$\boxed{\begin{array}{c} C_1 = \dfrac{C_B V_{E1}}{V_0} = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_2 = \dfrac{C_B (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0,070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array}}$$

Inutile de donner plus de chiffres significatifs à cause du manque de précision sur V_{E1}.

5) La solution initiale est un mélange d'acide fort à la concentration $\frac{C_1 V_0}{2V_0} = \frac{C_1}{2}$ et d'acide faible à la concentration $\frac{C_2 V_0}{2V_0} = \frac{C_2}{2}$.
Si on fait l'hypothèse que l'acide fort impose son pH, c'est-à-dire que les ions H_3O^+ créées par la réaction de l'acide sur l'eau $AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$ sont négligeables, alors on a immédiatement :

$$[H_3O^+] = \frac{C_1}{2} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Longrightarrow \text{pH} = -\log[H_3O^+] = 1,7$$

Cette hypothèse doit être vérifiée. Pour cela, on calcule $[A^-]$, qui représentera l'avancement de la réaction de AH sur l'eau.
En supposant de plus que AH est peu dissocié, on a $[AH] = \frac{C_2}{2} = 0,035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc :

$$[A^-] = \frac{K_a [AH]}{[H_3O^+]} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

On a donc bien $[A^-] \ll [AH]$, AH était bien peu dissocié ; et on a bien également $[A^-] \ll [H_3O^+]$: on pouvait donc bien négliger la réaction de AH sur l'eau pour créer les ions H_3O^+.
On peut donc valider le résultat, qui est bien ce qu'on lit sur le graphe à $V = 0$:

$$\boxed{\text{pH} = 1,7}$$

6) A priori, lors du dosage d'un acide faible par une base (ici RT2), **on lit pH $= \mathrm{p}K_a$ à la demi-équivalence**, c'est-à-dire ici à :

$$\boxed{V_{1/2} = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = 18{,}8 \text{ mL}}$$

Mais ce résultat n'est valide que si on a bien $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A}^-]$ à l'équilibre en ce point.
Pour le vérifier :

- On détermine tout d'abord les quantités apportées en ce point depuis le début du titrage : C_1V_0 de H_3O^+, C_2V_0 de AH et $C_1V_0 + \frac{C_2V_0}{2}$ de HO^- ;
- On fait le bilan de matière des deux RT en les considérant totales, ce qui montre que **la solution est équivalente à une solution où on aurait apporté $\frac{C_2V_0}{2}$ de AH et $\frac{C_2V_0}{2}$ de A^-.**
- Les réactions de AH et de A^- sur l'eau étant a priori peu avancées, on fait l'hypothèse que les concentrations de AH et A^- vont très peu évoluer, c'est-à-dire qu'on aura à l'équilibre $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A}^-] = \frac{C_2V_0}{2\left(2V_0 + V_{1/2}\right)} = 0{,}0127 \text{ mol·L}^{-1}$.
- On vérifie l'hypothèse précédente en calculant les concentrations des espèces minoritaires : $[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{K_a[\mathrm{AH}]}{[\mathrm{A}^-]} = K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ mol·L}^{-1}$ et $[\mathrm{HO^-}] = \frac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]} = 6{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ mol·L}^{-1}$. Ces concentrations sont bien négligeables devant $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A}^-]$. On pouvait donc bien négliger les réactions de AH et A^- sur l'eau.

Conclusion : on a bien pH $= \mathrm{p}K_a$ à la demi-équivalence de (RT2).

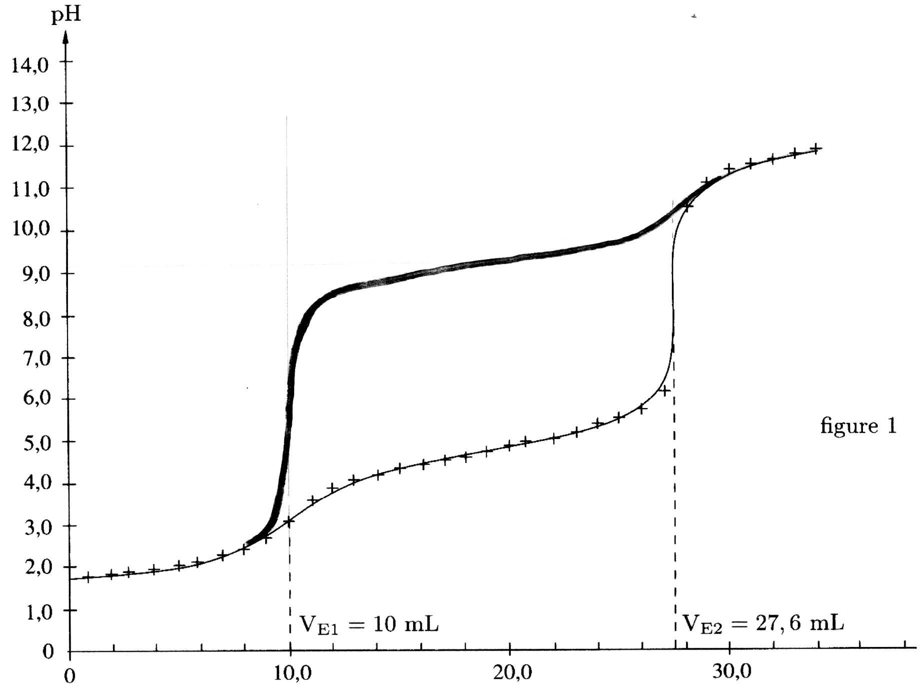
7) En remplaçant AH par NH_4^+, cela modifierait la réaction (RT2), qui deviendrait :

(RT2) $NH_4^+ + HO^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O \quad K_2' = 10^{+4,8}$

Les volumes équivalents ne seraient pas modifiés.

La courbe aurait une allure similaire, mais il y aurait un **premier saut beaucoup plus marqué** car $\frac{K_1}{K_2'} \approx 10^{+9}$: les dosages seraient bien plus nettement successifs (passage brusque d'un milieu acide à une zone tampon basique, de pH voisin de 9,2).
Le deuxième saut serait par contre très peu marqué, car K_2' serait beaucoup moins grande que précédemment. RT2 manquerait de totalité, les ions HO^- commenceraient à s'accumuler un peu avant V_{E2}.

Voir l'allure ci-dessus (courbe modifiée en gras) :



B) Méthode de Gran

8) Pour qu'un indicateur coloré permette de détecter V_E avec précision, il faut que la courbe $\text{pH} = f(V)$ présente un saut marqué, afin que la zone de virage soit franchie brusquement de part et d'autre de V_E.
Un indicateur coloré pourrait ainsi être utilisé pour détecter précisément V_{E2} mais pas V_{E1}.

9) Bilan de RT1 considérée totale :

	H_3O^+	+	HO^-	$\rightleftarrows$	$2H_2O$	
apporté pour $0 < V < V_{E1}$	C_1V_0		C_BV			
bilan de matière⟹solution équivalente	$C_1V_0 - C_BV$		0			(quantités de matière)

Si on suppose que RT1 est bien totale, et qu'on néglige la contribution de l'acide faible, la concentration d'équilibre de H_3O^+ est donc sensiblement :

$$[H_3O^+] = \frac{C_1V_0 - C_BV}{2V_0 + V}$$

Or $C_1V_0 = C_BV_E$, on peut donc aussi écrire :

$$\boxed{[H_3O^+] = \frac{C_B(V_E - V)}{2V_0 + V}}$$

10) D'après la relation précédente :

$$(2V_0 + V) \times [H_3O^+] = C_B(V_E - V)$$

...c'est-à-dire :

$$(2V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}} = C_BV_E - C_BV$$

Dans le cas où RT1 est bien seule réaction de titrage quasi-totale, les points $(2V_0 + V) \times 10^{-\text{pH}}$ en fonction de V sont donc alignés selon une droite de coefficient directeur – C_B.

On trace la droite précédente dans une zone où les points sont bien alignés (pas trop près de V_{E1}), puis on extrapole en $V = V_{E1}$:

Si on applique $V = V_{E1}$ dans l'équation précédente, $C_BV_E - C_BV$ s'annule. Ceci montre que la droite de Gran coupe l'axe des abscisses en $V = V_{E1}$.

11) Sur la figure 2, le droite de Gran coupe l'axe des abscisses en :

$$\boxed{V_{E1} = 10{,}2\ \text{mL}}$$

On peut alors recalculer la concentration initiale :

$$\boxed{C_1 = \frac{C_BV_{E1}}{V_0} = 0{,}0408\ \text{mol·L}^{-1}}$$

12) En $V = V_{E1}$, la solution est équivalente à une solution de AH, en quantité C_2V_0. On continue alors d'ajouter de la soude et on procède au bilan de matière de (RT2) :

	AH	+	HO^-	$\rightleftarrows$	A^-	$+ H_2O$	
apporté pour $V_{E1} < V < V_{E2}$	C_2V_0		$C_B(V - V_{E1})$		0		
bilan⟹solution équivalente	$C_2V_0 - C_B(V - V_{E1})$		0		$C_B(V - V_{E1})$		(quantités de matière)

La solution est donc équivalente à un mélange de AH et de A^- aux quantités figurant ci-dessus. En admettant que les réactions sur l'eau sont négligeables, les concentrations de AH et de A^- à l'équilibre s'obtiennent donc en divisant ces quantités par le volume total de la solution.

On trouve alors la concentration d'équilibre en H_3O^+ en utilisant K_a :

$$[H_3O^+] = \frac{K_a[AH]}{[A^-]} = \frac{K_a\big(C_2V_0 - C_B(V - V_{E1})\big)}{C_B(V - V_{E1})}$$

Comme de plus, on a $C_2V_0 = C_B(V_{E2} - V_{E1})$, alors on peut écrire :

$$\boxed{[H_3O^+] = K_a\frac{(V_{E2} - V_{E1}) - (V - V_{E1})}{V - V_{E1}}}$$

13) La relation précédente peut s'écrire, en posant $V' = V - V_{E1}$:

$$V' \times [H_3O^+] = K_a(V_{E2} - V_{E1}) - K_aV'$$

…c'est-à-dire :

$$V' \times 10^{-\mathrm{pH}} = K_a(V_{E2} - V_{E1}) - K_aV'$$

On montre donc bien qu'en traçant $V' \times 10^{-\mathrm{pH}}$ en fonction de V', on doit obtenir une droite de coefficient directeur $-K_a$.

On trace la droite précédente (par régression linéaire) dans une zone où les points sont bien alignés (pas trop près des équivalences, notamment de V_{E1}).
En extrapolant ce tracé en $V' = V_{E2} - V_{E1}$, on trouve bien d'après l'équation précédente que $K_a(V_{E2} - V_{E1}) - K_aV'$ s'annule : la droite de Gran coupe l'axe des abscisses en $V' = V_{E2} - V_{E1}$.

14) Sur la figure 3, la droite de Gran coupe l'axe des abscisses en :

$$V_{E2} - V_{E1} = 17{,}6 \text{ mL}$$

On en tire, d'après la valeur de V_{E1} déterminée avec la méthode de Gran précédente :

$$\boxed{V_{E2} = V_{E1} + 17{,}6 \text{ mL} = 20{,}8 \text{ mL}}$$

On peut alors recalculer la concentration initiale :

$$\boxed{C_2 = \frac{C_B(V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0{,}0704 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

15) La méthode de Gran permet ici d'obtenir V_{E1} avec une bien plus grande précision que l'exploitation classique du saut de pH.

En effet, elle utilise tous les points du titrage entre $V = 0$ et $V = V_{E1}$ pour en tirer une bonne linéarisation par régression linéaire. On peut exclure les points trop près de V_{E1}, là où la légère simultanéité des titrages posait problème, alors que l'exploitation classique n'utilise que ces points !

16) Comme on l'a montré à la question 13, la pente de la droite de Gran est $-K_a$.

On estime ici la pente à $\alpha = \frac{(0-3{,}4)\cdot 10^{-4}}{17{,}6} = -1{,}9 \cdot 10^{-5}$, on retrouve donc :

$\boxed{K_a = 1{,}9 \cdot 10^{-5}\text{, soit p}K_a = 4{,}7 \text{ qui est pratiquement la valeur attendue.}}$

Partie III : Solubilité de l'oxyde mercurique dans l'eau

1) Couple Hg^{2+}/[$Hg(OH)_2$]
La constante d'équilibre caractérisant ce couple est :

$$K_d = \frac{[Hg^{2+}][HO^-]^2}{[Hg(OH)_2]}$$

Le complexe prédomine lorsque $[Hg(OH)_2] > [Hg^{2+}]$, c'est-à-dire :

$$K_d < [HO^-]^2$$

$$K_d < \left(\frac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]}\right)^2$$

$$[\mathrm{H_3O^+}] < \frac{K_e}{\sqrt{K_d}}$$

$$\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_e - \frac{1}{2}\mathrm{p}K_d = 3{,}2$$

Couple $[\mathbf{Hg(OH)_2}]/[\mathbf{HHgO_2}]^-$
C'est un couple acido-basique usuel, défini par son K_a. La frontière de prédominance est à $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a = 8{,}2$.

D'où le diagramme complet demandé :

0 → 3,2	3,2 → 8,2	8,2 → pH
Hg^{2+}	$[Hg(OH)_2]$	$[HHgO_2]^-$

2) La solubilité est la concentration totale de mercure (II) dissous sous toutes ses formes en présence du précipité, soit :

$$\boxed{s = [\mathrm{Hg^{2+}}] + [\mathrm{Hg(OH)_2}] + [\mathrm{HHgO_2}]^-}$$

3) En considérant uniquement l'espèce prédominante, l'expression de s se simplifie dans chacun des domaines du diagramme de la question 1 :

Intervalle $\mathbf{0 < pH < 3,2}$: $s \approx [\mathrm{Hg^{2+}}]$
On utilise la loi de Guldberg et Waage sur l'équilibre de constante K, applicable en présence du précipité :

$$K = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{[\mathrm{Hg^{2+}}]}$$

On trouve donc simplement :

$$s \approx [\mathrm{Hg^{2+}}] = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{K}$$

$$\boxed{\log s = \mathrm{p}K - 2\mathrm{pH} = 2{,}3 - 2\mathrm{pH}}$$

La solubilité décroît avec le pH ; $\log s = f(\mathrm{pH})$ est un segment de droite de pente -2.

Intervalle $\mathbf{3,2 < pH < 8,2}$: $s \approx [\mathrm{Hg(OH)_2}]$
On exprime K_d pour lier $[\mathrm{Hg(OH)_2}]$ à $[\mathrm{Hg^{2+}}]$, puis la constante K, toujours valable comme précédemment :

$$s \approx [\mathrm{Hg(OH)_2}] = \frac{[\mathrm{Hg^{2+}}][\mathrm{HO^-}]^2}{K_d} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2[\mathrm{HO^-}]^2}{KK_d} = \frac{K_e^2}{KK_d}$$

$$\boxed{\log s = \mathrm{p}K + \mathrm{p}K_d - 2\mathrm{p}K_e = -4}$$

On constate que la solubilité est constante dans cet intervalle et vaut 10^{-4} mol·L^{-1}.

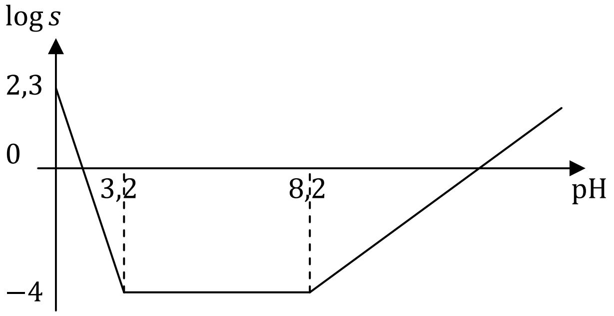
Intervalle $\mathbf{8,2 < pH < 14}$: $s \approx [\mathrm{HHgO_2}]^-$
On utilise K_a pour relier $[\mathrm{HHgO_2}]^-$ à $[\mathrm{Hg(OH)_2}]$, puis la relation précédente $[\mathrm{Hg(OH)_2}] = \frac{K_e^2}{KK_d}$, toujours valable :

$$s \approx [\mathrm{HHgO_2}]^- = \frac{K_a[\mathrm{Hg(OH)_2}]}{[\mathrm{H_3O^+}]} = \frac{K_aK_e^2}{KK_d[\mathrm{H_3O^+}]}$$

$$\boxed{\log s = \mathrm{p}K + \mathrm{p}K_d - \mathrm{p}K_a - 2\mathrm{p}K_e + \mathrm{pH} = -12{,}2 + \mathrm{pH}}$$

La solubilité augmente alors avec le pH ; $\log s = f(\mathrm{pH})$ est un segment de droite de pente +1.

4) Courbe $\log s = f(\text{pH})$:



On peut considérer que la solubilité est élevée quand elle dépasse, par exemple 1 mol·L^{-1}, c'est-à-dire quand $\log s > 0$ (de toutes façons, la courbe ci-dessus serait déformée à de telles concentrations car on ne peut plus assimiler activité et concentration).
Ceci se produit dans le premier intervalle pour $\text{pH} < \frac{2,3}{2} \approx 1,2$, donc en milieu très acide, et dans le dernier intervalle pour $\text{pH} > 12,2$, donc en milieu très basique.

5) Dans une solution de pH voisin de 6, l'espèce largement prédominante est $[Hg(OH)_2]$ d'après le diagramme du 1). La réaction prépondérante de dissolution est donc :

$$\boxed{HgO_s + H_2O \rightleftarrows [Hg(OH)_2]}$$

Cet équilibre impose une concentration constante en $[Hg(OH)_2]$ en présence de précipité, selon la relation qu'on a établie à la question 3 :

$$\boxed{[Hg(OH)_2] = \frac{K_e^2}{KK_d} = 1,0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}}$$

6) D'après le diagramme de prédominance, sachant que le pH est voisin de 6, on s'attend à ce que la concentration de $[HHgO_2]^-$ soit plus importante que celle de Hg^{2+} à l'équilibre. Par conséquent, on va faire l'hypothèse que la réaction prépondérante secondaire (celle qui a l'avancement le plus avancé après la RP de la question précédente) est :

$$HgO_s + 2H_2O \rightleftarrows [HHgO_2^-] + H_3O^+$$

Si cette réaction est bien RP pour créer $[HHgO_2]^-$ et H_3O^+, le bilan de matière montre qu'on aura $[HHgO_2^-] = [H_3O^+]$ à l'équilibre. Donc d'après $[HHgO_2]^- = \frac{K_aK_e^2}{KK_d[H_3O^+]}$, on en déduit :

$$[HHgO_2]^- = [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_aK_e^2}{KK_d}} = 7,9 \cdot 10^{-7}\ \text{mol·L}^{-1} \Longrightarrow \text{pH} = 6,1$$

Ce raisonnement est valide si toutes les autres espèces sont bien négligeables, ce qu'on vérifie aisément :

$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ mol·L$^{-1} \ll [H_3O^+]$: les réactions créant HO^- sont négligeables (autoprotolyse de l'eau, basicité de l'oxyde mercurique)

$[Hg^{2+}] = \frac{[H_3O^+]^2}{K} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ mol·L$^{-1} \ll [H_3O^+]$: les réactions créant Hg^{2+} sont négligeables (basicité de l'oxyde mercurique, autoprotolyse de l'oxyde mercurique)

7) La solubilité de HgO est la somme des concentrations en mercure dans toutes les formes dissoutes. On a vérifié précédemment que $[HHgO_2]^-$ et $[Hg^{2+}]$ étaient négligeables devant $[Hg(OH)_2]$, donc :

$$\boxed{s = [Hg^{2+}] + [Hg(OH)_2] + [HHgO_2]^- \approx [Hg(OH)_2] = 1,0 \cdot 10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}}$$