

Correction de l'épreuve de chimie filière TSI

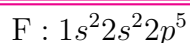
Concours CNC session 2018

EL FILALI SAID
MABCHOUR SAID
CHAOUQI AZIZ

LE FLUOR ET SES COMPOSÉS

1 Le fluor et les halogènes

1.1- Le fluor élément de la deuxième période ($n = 2$) et avant dernière colonne (p^5), sa configuration est :



▶ $1s^2$: 2 électrons du cœur .

▶ $2s^2 2p^5$: 7 électrons de valence.

▶ Et comme $:2s^2 2p^5$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow | \uparrow\downarrow | \uparrow}$ Donc un seul électron célibataire (le fluor est un élément paramagnétique).

1.2- D'après la configuration électronique du fluor , on en déduit que le numéro atomique est

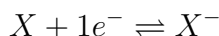
$$Z(F) = 9$$

Il en résulte que l'élément fluor présente : 9 électrons , 9 protons et $19-9=10$ neutrons.

1.3- L'élément le plus électronégatif est le fluor ($\chi_F = 4$ selon Pauling).

On rappelle que $\chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I$

1.4- Puisque la configuration externe des halogènes est $ns^2 np^5$, alors pour saturer la couche externe les halogènes acceptent un électron



Donc :

$$n.o(X) = -I$$

1.5- L'ion est X^- afin de saturer la couche externe.

1.6- Pour les halogènes on a : $ns^2 np^5$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow | \uparrow\downarrow | \uparrow}$

Les halogènes afin d'acquérir la structure du gaz rare le plus proche (saturer la couche externe) , il met en commun avec un autre atome un électron d'où :



1.7- Le modèle de Lewis pour la molécule F_2



1.8-

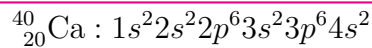
- ▶ Du fluor à l'iode le numéro atomique Z augmente donc le rayon augmente.
- ▶ Du fluor à l'iode la masse atomique augmente donc les températures d'ébullition et de fusion augmentent aussi.

Remarque

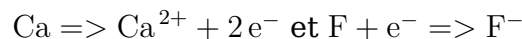
Dans les conditions normales de pression et de température le fluor ainsi le chlore sont gazeux, le brome est liquide par contre l'iode est solide.

2 Structure cristalline du fluorure de calcium

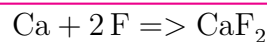
2.1- La structure électronique du calcium est



Puisque le calcium présente deux électrons de valence et le fluor lui manque un électron pour saturer la couche externe alors :

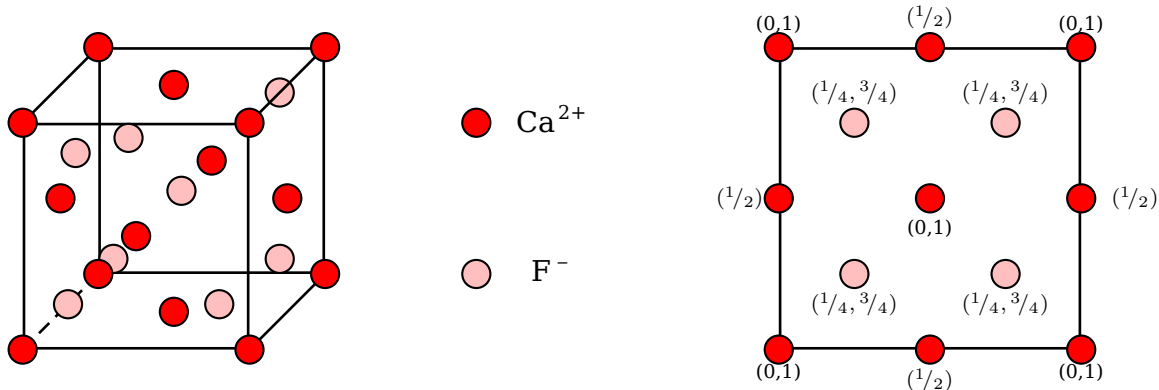


Il en résulte un échange d'électron entre les deux éléments ce qui donne



C'est un composé ionique.

2.2- Représentation de la maille :



2.3- La coordinence ou indice de coordination (noté I.C) est le nombre d'atome le plus proche pour une structure métallique, par contre pour une structure ionique c'est le nombre d'anions les plus proches pour un cation et le nombre de cations les plus proches pour un anion.

- ▶ I.C(Ca^{2+})=8 (le cation occupant le barycentre du cube).
- ▶ I.C(F^-)=4 (occupe un site tétraédrique).

On rappelle que pour une structure type ($A_n B_m$) on a :

$$n \times I.C(A) = m \times I.C(B)$$

Dans la structure type fluorine on a : AB_2 donc :

$$I.C(\text{Ca}^{2+}) = 2 \times (\text{F}^-)$$

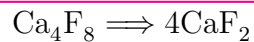
D'où l'accord avec la structure proposée.

2.4- Le nombre d'atome de chaque espèce par maille :

$$\blacktriangleright N(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times \frac{1}{8}(\text{sommet}) + 6 \times \frac{1}{2}(\text{face}) = 4$$

$$\blacktriangleright N(\text{F}^-) = 8 \times 1(\text{interne}) = 8$$

Donc par maille :



4 motifs chimiques CaF_2 par maille

N.B : La stœchiométrie est conservée.

2.5- La masse volumique :

On a : $\rho = \frac{m}{V} \implies \rho = \frac{4(m(\text{Ca}) + 2m(\text{F}))}{a^3}$ et par conséquent :

$$\rho = \frac{4[\mathcal{M}(\text{Ca}) + 2\mathcal{M}(\text{F})]}{\mathcal{N}_A a^3} \xrightarrow{\text{A.N}} \rho(\text{CaF}_2) = 3240 \text{ kg m}^{-3}$$

3 Acidité de l'acide fluorhydrique

3.1- La réaction (1) de dissociation de HF dans l'eau :



	HF	\rightleftharpoons	H ⁺	+	F ⁻
E.I	C		ε		0
E.F	$C(1 - \alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

N.B : On néglige les H⁺ provenant de l'eau puisque le milieu est acide.

La constante d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \implies K_a = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

3.2-

3.2.1- L'interprétation des courbes :

\blacktriangleright Graphe (a) :

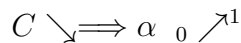
La courbe traduit la loi d'OSTWALED :

Loi d'OSTWALED

A dilution infinie, un acide faible se comporte comme un acide fort

- ▷ Pour une solution concentrée $\alpha \rightarrow 0$.
- ▷ Pour une solution diluée $\alpha \rightarrow 1$ (dissociation totale).

C'est à dire



- ▶ Graphe (b) :

Le pH est une fonction décroissante de (log C donc de)C.

- ▷ Pour une solution concentrée ($\alpha \rightarrow 0$); HF est un acide faible donc $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$.
- ▷ Pour une solution diluée (d'après le graphe a partir de $\log C = -3,5$), HF se comporte comme un acide fort (la courbe est une portion de droite) et $\alpha \rightarrow 1$ et par conséquent $\text{pH} = -\log C$.

3.2.2- La valeur du pK_a :

Pour $\log C = -2,9 \Rightarrow C = 10^{-2,9} \text{ mol L}^{-1}$ on a $\alpha = 0,5$ donc

$$\text{K}_a = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow \text{pK}_a = -\log \text{K}_a \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pK}_a = 3,2$$

3.2.3- La concentration et le pH de la solution lorsque $\alpha = 0,8 = 80\%$

Comme $\alpha = 0,8 \Rightarrow C = 10^{-3,5} \text{ mol L}^{-1}$ (d'après le graphe (a)).

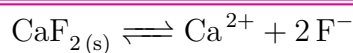
$[\text{H}^+] = \alpha C \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,8 \cdot 10^{-3,5} \text{ mol L}^{-1}$ ce qui donne

$$\text{pH} = 3,6$$

Graphiquement on retrouve $\text{pH} \simeq 3,7$.

4 Solubilité du fluorure de calcium

4.1- La réaction (2) :



Le produit de solubilité :

$$\text{K}_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

4.2- La solubilité s_o :

On a :

$$\text{K}_s = s_o(2s_o)^2 = 4s_o^3 \Rightarrow s_o = \sqrt[3]{\frac{\text{K}_s}{4}} \xrightarrow{\text{A.N}} s_o = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

4.3- La solubilité s en tenant compte du caractère basique de l'ion F^- :

Puisque Ca^{2+} est un ion indifférent alors on pose $s = [\text{Ca}^{2+}]$.

- ▷ D'après l'équation :



- ▷ Ainsi l'équation :



▷ de même :

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2}n_T(\text{F}^-) \implies [\text{HF}] + [\text{F}^-] = 2s \quad (R3)$$

Les équations (R1),(R2) et (R3) donne :

$$K_s = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)^2} \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{h}{K_a}\right)^2}$$

4.4- Application numérique :

▶ A pH = 1 on obtient

$$s(\text{pH} = 1) = 6,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

▶ A pH = 6 on obtient

$$s(\text{pH} = 6) = 2,16 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Remarque

$$\frac{s(\text{pH} = 1)}{s(\text{pH} = 6)} \simeq 30$$

Commentaire: La solubilité diminue lorsque le pH augmente.

En effet lorsque le pH diminue l'équilibre de $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}$ se déplace dans le sens direct c'est à dire consommation de F^- ce qui justifie l'augmentation de la solubilité afin de garder $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = \text{cte}(T)$

4.5- Puisque les deux molécules présentent la même atomocité , alors le raisonnement sur la solubilité est le même que sur la constante K_s (ou $\text{p}K_s$).

On a :

$$K_s = 4s^3 \quad \text{donc si } s \nearrow \implies K_s \nearrow; \text{p}K_s \searrow$$

comme $K'_s > K_s$ alors BaF_2 est plus soluble que CaF_2

5 Production de l'acide fluorhydrique

5.1- Calcul de la variance.

On applique la relation de Gibbs : $V = N - r + 2 - \varphi$

Comme :

- ▷ $N = 4$ nombre de constituants.
- ▷ $r = 1$ une seule relation entre les quatre constituants.
- ▷ 2 : La température et la pression deux facteurs d'équilibre.
- ▷ $\varphi = 4$ on a quatre phases.

Il en résulte que :

$$V = 1 \quad \text{système monovariant}$$

5.2- Le signe de l'entropie $\Delta_r S^\circ(T)$ est positif puisque $\Delta \nu_{gaz} > 0$

Vérification

Remarque

L'approximation d'Ellingham consiste à considérer $\Delta_r C_p^\circ \rightarrow 0$ et par conséquent $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont des termes constants, ce qui justifie que $\Delta_r G^\circ$ est une droite. L'énoncé précise que l'approximation d'Ellingham est valable et pourtant on a un terme $T \ln T$ dans l'expression de $\Delta_r G^\circ$.

On a :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \implies \Delta_r S^\circ = 549,95 - 47,7 \ln T$$

A.N :

$$\Delta_r S^\circ(T = 573K) = 247 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0$$

5.3- L'enthalpie standard :

$$\Delta_r H^\circ = 84,0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Valeur positive, donc la réaction est endothermique dans le sens direct.

5.4-

► L'effet de la température :

Puisque une élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, alors l'augmentation de la température favorise la formation de HF.

► L'effet de la pression :

Puisque une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles gaz, alors la formation de HF est favorisée en faible pression.

5.5- La constante d'équilibre K_3 :

On a :

$$K_3 = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Comme

$$\Delta_r G^\circ_3(T = 573K) = -57538 \text{ J mol}^{-1}$$

Alors

$$K_3 = e^{12,08} = 175945 \gg 1$$

Il en résulte que la réaction est totale dans le sens direct.

5.6- La composition finale et la pression des gaz.

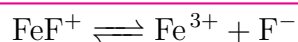
	CaF ₂	+	H ₂ SO ₄	\rightleftharpoons	2HF	+	CaSO ₄
E.I	$2,82 \times 10^3$		$2,86 \times 10^3$		/		/
E.F	ε		$0,04 \times 10^3$		$5,64 \times 10^3$		$2,82 \times 10^3$

N.B : la réaction est totale.

$$P(\text{HF}) = \frac{n(\text{HF})RT}{V} \xrightarrow{\text{A.N}} P(\text{HF}) = 1,9 \text{ Bar}$$

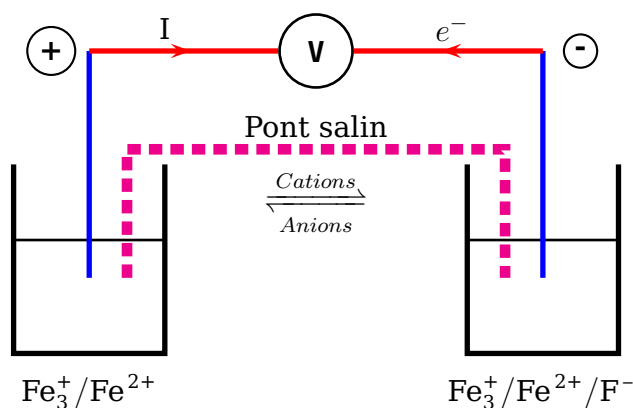
6 Mesure de la constante de dissociation d'un complexe fluoré

6.1- La réaction (4) :



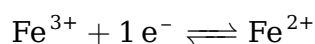
6.2-

6.2.1- Schéma légendé de la pile :



6.2.2- Le rôle du pont salin est de fermer le circuit par transfert des ions.

6.2.3- Le potentiel d'oxydoréduction E_1 :



$$E_1 = E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \xrightarrow{\text{A.N}} E_1 = E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

6.2.4- Les concentrations molaires initiales en :

► Fe^{2+} :

$$[\text{Fe}^{2+}]_o = \frac{n_o}{V} \xrightarrow{\text{A.N}} [\text{Fe}^{2+}]_o = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

► Fe^{3+} :

$$[\text{Fe}^{3+}]_o = \frac{2n'_o}{V} \xrightarrow{\text{A.N}} [\text{Fe}^{3+}]_o = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

6.2.5- Lorsque FeF^{2+} formé seul.

6.2.5.1- Le potentiel E_2

$$e = E_1 - E_2 \xrightarrow{\text{A.N}} E_2 = 0,52 \text{ V}$$

6.2.5.2- La concentration molaire en ions Fe^{3+} non complexés :

$$E_2 = E^o + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_e}{[\text{Fe}^{2+}]_e} \implies [\text{Fe}^{3+}]_e = [\text{Fe}^{2+}]_e \times 10^{\frac{E_2 - E^o}{0,06}}$$

Comme $[\text{Fe}^{2+}]_e = [\text{Fe}^{2+}]_o$ alors

$$[\text{Fe}^{3+}]_e = 6,81 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

6.2.5.3- La valeur de la constante de dissociation K_d . On a :

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_e [\text{F}^-]_e}{[\text{FeF}^{2+}]_e}$$

Puisque :

$$\blacktriangleright [\text{Fe}^{3+}]_e = 6,81 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\blacktriangleright [\text{FeF}^{2+}]_e = [\text{Fe}^{3+}]_o - [\text{Fe}^{3+}]_e \xrightarrow{\text{A.N}} [\text{FeF}^{2+}]_e = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\blacktriangleright [\text{F}^-]_e = [\text{F}^-]_o - [\text{FeF}^{2+}]_e \xrightarrow{\text{A.N}} [\text{F}^-]_e = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$$

Il en résulte que :

$$K_d = 6,13 \times 10^{-6}$$