

CCP PSI 2009 – sujet n°14 – Mady Reynaud

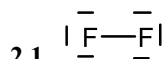
Physique 2 – Problème de chimie : la chimie autour du fluor

Sujet constitué d'une suite de questions indépendantes les unes des autres et abordant essentiellement le programme de première année. Des erreurs dans les données (valeurs des rayons ioniques pour les questions 3.5.2 et 3.5.3 ; signe de $\Delta_{\text{at}}H^\circ_f$ pour la question 3.6.2 ; valeur de la température de fusion de HF(s) pour la question 4.5.)

1.1. F (Z = 9) : $1s^2 2s^2 2p^5$.

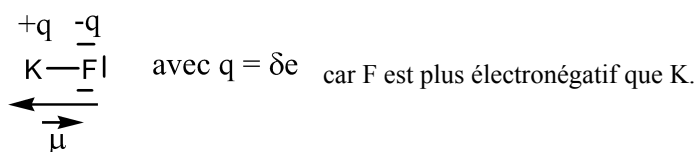
1.2. 7 électrons de valence.

1.3. Le fluor appartient à la famille des halogènes (17^{ème} colonne du tableau périodique, le fluor étant à la 2^{ème} ligne).



2.2. Liaison covalente (chimique) entre les deux atomes de fluor dans la molécule F₂.

3.1. K (Z = 19) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ soit un électron de valence pour K.

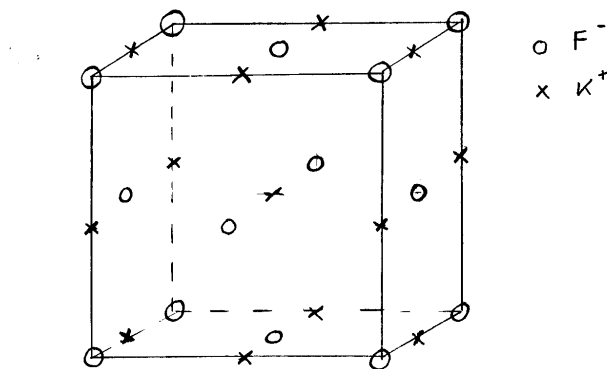


3.2. $\mu = |q_F| L(\text{K-F})$; A.N. $\mu = 2,85 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$; $\mu = 8,57 \text{ D}$.

3.3. $|q_F| = \delta e$; A.N. $\delta = 83,8 \%$.

3.4. Liaison ionique (physique) entre K et F dans KF : $\begin{array}{c} \oplus \quad \ominus \\ \text{K} \quad | \text{F} \\ \quad | \end{array}$

3.5.1. Structure type NaCl pour KF



3.5.2. K⁺ : $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ par maille ; F⁻ : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ par maille.

$$\rho = \frac{4(M_K + M_F)}{N_A a^3} \Leftrightarrow a = \left(\frac{4(M_K + M_F)}{N_A \rho} \right)^{1/3} ; \text{A.N.} \quad a = \left(\frac{4(39,1 + 19) \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 2480} \right)^{1/3} = 5,38 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 538 \text{ pm}.$$

Remarques

- Il manque N_A dans les données.

- Les valeurs des rayons ioniques sont incohérentes car $R_+ > R_-$ et on ne retrouve pas $\frac{a}{2} = R_+ + R_-$ (contact anion/cation sur l'arête du cube de côté a dans une structure de type NaCl). On trouve dans les tables (Usuel de chimie générale et minérale de Bernard et Busnot chez Dunod) $R_+ = 133 \text{ pm}$ pour K⁺ et $R_- = 136 \text{ pm}$ pour F⁻. Avec ces valeurs, on retrouve bien $a = 538 \text{ pm}$.

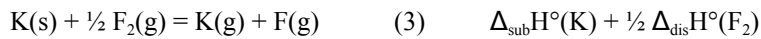
$$C = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \pi R_+^3 + \frac{4}{3} \pi R_-^3 \right)}{a^3}$$

3.5.3. ; A.N. $C = 62,4\%$ (avec les valeurs de l'énoncé) et $C = 52,4\%$ (avec les valeurs corrigées).

3.6.1. Réaction associée à la définition de l'énergie réticulaire du cristal $\text{KF(s)} : \text{K}^+\text{F}^-(\text{s}) = \text{K}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$ (1)

Remarque : l'énergie réticulaire est l'énergie interne standard de la réaction (1) à 0 K que l'on peut assimiler à l'enthalpie standard de la réaction (1) généralement à 298 K avec un écart relatif inférieur à 1%.

3.6.2.

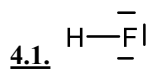


$$(1) = (2) + (3) + (4) + (5)$$

Soit d'après la loi de Hess : $\Delta_{\text{ret}} H^\circ(\text{KF}, \text{s}) = -\Delta_f H^\circ(\text{KF}, \text{s}) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{K}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{F}_2) + \Delta_{\text{ion}} H^\circ_1(\text{K}) + \Delta_{\text{att}} H^\circ_1(\text{F})$

Remarque : erreur de signe pour $\Delta_{\text{att}} H^\circ_1(\text{F})$; c'est en fait une grandeur négative.

A.N. $\Delta_{\text{ret}} H^\circ(\text{KF}, \text{s}) = 1478,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (avec le signe de l'énoncé) et $\Delta_{\text{ret}} H^\circ(\text{KF}, \text{s}) = 822,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (avec le signe corrigé ; valeur cohérente avec celle trouvée dans l'Usuel de chimie générale et minérale).

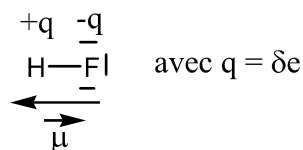


4.2. $\mu = |q_F| L(\text{H-F})$; A.N. $\mu = 6,03.10^{-30} \text{ C.m} = 1,81 \text{ D}$.

4.3. $|q_F| = \delta e$; A.N. $\delta = 41 \%$.

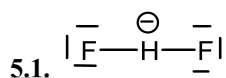
4.4.

Liaison covalente (chimique) polarisée entre H et F dans HF
(Fest plus électronégatif que H) :



4.5. HF(s) est un solide moléculaire (cohésion du solide assurée par des liaisons hydrogène) alors que KF(s) est un solide ionique (cohésion du solide assurée par des forces d'attraction coulombiennes entre cations et anions) donc KF(s) possède une température de fusion plus élevée que celle de HF(s) $\Rightarrow T_1 = 859,9^\circ\text{C}$ pour KF(s) et $T_2 = 20^\circ\text{C}$ pour HF(s).

Remarque : dans l'Usuel de chimie générale et minérale, on trouve $T_2 = -83,1^\circ\text{C}$ comme température de fusion pour HF(s).



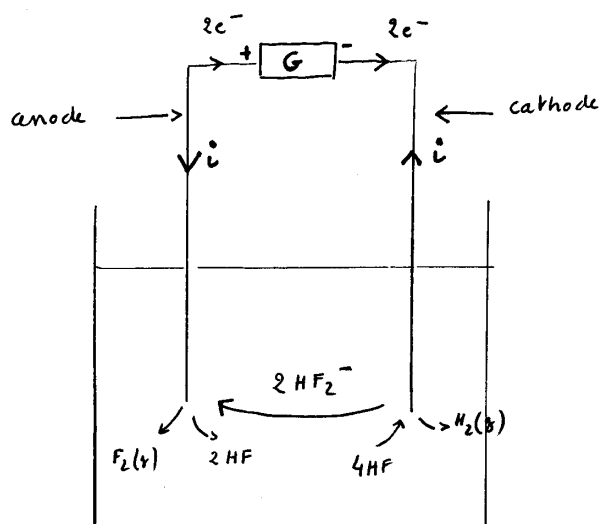
5.2. Ion HF_2^- du type AX_2 donc géométrie linéaire d'après la méthode VSEPR.

6.1. À l'anode, il y a oxydation : $2 \text{HF}_2^- \rightarrow 2 \text{HF} + \text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$.

À la cathode, il y a réduction : $4 \text{HF} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HF}_2^- + \text{H}_2(\text{g})$.

6.2. Soit l'équation de la réaction d'électrolyse : $2 \text{HF} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$.

6.3.



6.4. $n_{KF,2HF} = \frac{m_{KF,2HF}}{M_{KF,2HF}}$ soit $n_{F_2} = 0,7 n_{KF,2HF}$ d'après l'équation de la réaction d'électrolyse et le rendement

de 70 %, ce qui correspond à un volume de $F_2(g)$ de $V_{F_2} = \frac{n_{F_2} RT}{P}$.

$$V_{F_2} = \frac{0,7 \frac{100 \cdot 10^3}{39,1 + 2 \times 1 + 3 \times 19} \times 8,314 \times (100 + 273,15)}{1,013 \cdot 10^5} = 21,9 \text{ m}^3 = 21\,000 \text{ L.}$$

A.N.

6.5. Il faut appliquer une tension supérieure à la tension thermodynamique de décomposition car :

- il existe éventuellement des surtensions à vide d'origine cinétique à l'anode et à la cathode,
- on veut une intensité non nulle,
- la cellule de l'électrolyseur possède une résistance interne.

7.1. Réaction associée à la constante d'acidité K_1 : $HF(aq) + H_2O = F^-(aq) + H_3O^+(aq)$ (1)

Réaction associée à la constante K_2 : $F^-(aq) + HF(aq) = HF_2^-(aq)$ (2)

7.2.1. $C_F = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-]$

7.2.2. Autoprotolyse de l'eau négligée donc on ne considère que les réactions simultanées (1) et (2)

d'avancement volumique à l'équilibre respectivement x_V^1 et x_V^2 .

Tableau bilan de matière :

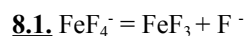
HF	F^-	H_3O^+	HF_2^-
C_F			
$C_F - x_V^1 - x_V^2$	$x_V^1 - x_V^2$	x_V^1	x_V^2

De K_2 , avec $[HF_2^-] = 2[F^-]$, on déduit que $[HF] = \frac{2C^\circ}{K_2}$.

De $[HF_2^-] = 2[F^-]$, on déduit que $x_V^1 = \frac{3}{2} x_V^2$ soit $[H_3O^+] = 3[F^-]$.

De K_1 , on déduit alors que $[H_3O^+] = 3C^\circ \sqrt{\frac{2K_1}{3K_2}}$ et $pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^\circ}$. **A.N.** $pH = 1,54$.

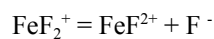
$C_F = [HF] + [F^-] + 2[HF_2^-] = [HF] + 5[F^-] = \frac{2C^\circ}{K_2} + 5C^\circ \sqrt{\frac{2K_1}{3K_2}}$. **A.N.** $C_F = 0,476 \text{ mol.L}^{-1}$.
L'autoprotolyse de l'eau était bien négligeable : $pH = 1,54 < 6,50$ soit $[H_3O^+] > 10[HO^-]$.



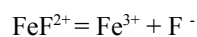
$$K_{d4} = \frac{[\text{FeF}_3][\text{F}^-]}{[\text{FeF}_4^-]} = \frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{F}^-]^3[\text{Fe}^{3+}]} \times \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^4}{[\text{FeF}_4^-]} = \frac{\beta_3}{\beta_4} = 10^{-2,4}$$



$$K_{d3} = \frac{\beta_2}{\beta_3} = 10^{-3}$$

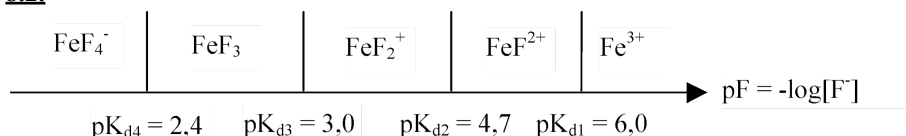


$$K_{d2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} = 10^{-4,7}$$



$$K_{d1} = \frac{1}{\beta_1} = 10^{-6}$$

8.2.



8.3.1. Pour $\text{pF} = 5,3$, on est dans le domaine de prédominance de FeF^{2+} (FeF_2^+ et Fe^{3+} non négligeables).

8.3.2. Pour $[\text{F}^-] = 9.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $\text{pF} = 3,0$, on a $[\text{FeF}_3] = [\text{FeF}_2^+]$ (FeF_4^- non négligeable).

8.4.1. $\text{F}_2(\text{g})$ est un gaz faiblement coloré en jaune verdâtre, à odeur âcre et irritante et très toxique par inhalation. C'est un composé extrêmement corrosif qui peut provoquer de graves brûlures. C'est un puissant oxydant qui réagit souvent brutalement avec la plupart des composés organiques et minéraux (risques d'incendie et d'explosion). En particulier, il réagit violemment avec l'eau en produisant des vapeurs toxiques et irritantes (notamment HF). Sa préparation est difficile car il réagit immédiatement avec la vapeur d'eau atmosphérique. Il ne doit pas être préparé ou utilisé dans des récipients en verre ; quelques polymères organiques fluorés et certains alliages spéciaux lui résistent (par exemple : alliage Cu-Ni à forte teneur en Ni grâce à une protection par passivation).

8.4.2. $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V} > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ avec $\Delta E^\circ = 2,10 \text{ V} > 0,25 \text{ V} \Rightarrow$ on peut envisager une réaction redox quantitative entre F_2 et Fe^{2+} pour donner Fe^{3+} et F^- et donc la formation d'un complexe de fer (III) de type FeF_x^{n-} .

Remarque : réaction avec l'eau ?

9.1. Motif : $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

9.2. Monomère $\text{CF}_2=\text{CF}_2$.

9.3. Le nom courant du PTFE est le Téflon®.

9.4. Revêtement antiadhésif pour ustensiles de cuisine ; robinets de matériel de laboratoire de chimie, revêtement des barreaux aimantés (résistance du PTFE aux produits agressifs).