

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES
EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE PSI

PHYSIQUE 2

Durée : 4 heures

Les calculatrices sont autorisées.

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

L'épreuve comporte un problème de physique et un problème de chimie. Les candidats traiteront les deux problèmes dans l'ordre de leur choix et les rédigeront de façon séparée. Le sujet comporte 12 pages.

Durées approximatives : Physique : 2 heures

Chimie : 2 heures

PROBLÈME DE CHIMIE

La chimie autour du fluor

Toutes les données nécessaires à la résolution de ce problème sont disponibles en fin d'énoncé.

La préparation industrielle du difluor gazeux $F_{2(g)}$ s'effectue par électrolyse à $100^{\circ}C$ d'un bain électrolytique fondu, composé d'un mélange liquide anhydre de fluorure de potassium et de fluorure d'hydrogène, noté KF, 2HF. La notation KF, 2HF indique que ce mélange contient 1 mole de KF pour 2 moles de HF. Après avoir détaillé les différents constituants qui interviennent au cours de cette électrolyse (questions 1 à 5), nous aborderons en détail la préparation du difluor gazeux (question 6). Ensuite nous nous intéresserons aux solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène (question 7), puis à la formation des complexes fluorés du fer (III) (question 8) et enfin au polymère de tétrafluoroéthylène (question 9).

1. L'élément fluor F.

- 1.1. Écrire la structure électronique du fluor à l'état fondamental.
- 1.2. Combien d'électrons de valence comporte le fluor à l'état fondamental ?
- 1.3. À quelle famille appartient le fluor ?

2. Le difluor F_2 .

- 2.1. Quel est le schéma de Lewis de la molécule F_2 ?
- 2.2. Quelle est la nature de la liaison chimique entre les deux atomes de fluor dans la molécule F_2 .

3. Le fluorure de potassium KF.

- 3.1. Quel est le schéma de Lewis de la molécule KF ?
- 3.2. Calculer le moment dipolaire de la molécule KF.
- 3.3. Calculer le caractère ionique partiel de la molécule KF.
- 3.4. En déduire la nature de la liaison chimique entre l'atome de potassium et l'atome de fluor dans la molécule KF.
- 3.5. Le fluorure de potassium solide cristallise dans le même système que le chlorure de sodium.
 - 3.5.1. Faire le schéma de la maille.
 - 3.5.2. Sachant que la masse volumique du fluorure de potassium est $\rho = 2480 \text{ kg.m}^{-3}$, déterminer le paramètre de maille de $\text{KF}_{(s)}$ en pm.
 - 3.5.3. Calculer la compacité de $\text{KF}_{(s)}$.
- 3.6. L'énergie réticulaire d'un cristal est l'énergie standard, à 0 K, de la réaction de dissociation de ce cristal en ses ions constitutifs, à l'état gazeux et sans interaction entre eux.
 - 3.6.1. Écrire la réaction associée à la définition de l'énergie réticulaire du cristal $\text{KF}_{(s)}$.
 - 3.6.2. Calculer l'énergie réticulaire du cristal $\text{KF}_{(s)}$ grâce à un cycle enthalpique à l'aide des données précisées en fin d'énoncé.

4. Le fluorure d'hydrogène.

- 4.1. Quel est le schéma de Lewis de la molécule HF ?
- 4.2. Calculer le moment dipolaire de la molécule HF.
- 4.3. Calculer le caractère ionique partiel de la molécule HF.
- 4.4. En déduire la nature de la liaison chimique entre l'atome d'hydrogène et l'atome de fluor dans la molécule HF.
- 4.5. Après justification, attribuer les températures de fusion T_1 et T_2 aux cristaux $\text{HF}_{(s)}$ et $\text{KF}_{(s)}$. $T_1 = 859,9^\circ\text{C}$ et $T_2 = 20^\circ\text{C}$.

5. L'ion hydrogénodifluorure.

L'ion hydrogénodifluorure HF_2^- joue un rôle important dans les milieux fondus de type KF, 2HF et également dans les solutions aqueuses qui contiennent HF. Il faut noter que la situation de l'atome d'hydrogène dans l'ion hydrogénodifluorure n'est pas permise par les théories élémentaires de la liaison chimique. Seul le calcul de la stabilité de l'édifice HF_2^- par la mécanique quantique permet d'expliquer la position centrale de l'atome d'hydrogène au milieu du segment [FF].

- 5.1. Écrire le schéma de Lewis de l'ion HF_2^- .
- 5.2. En déduire la géométrie de l'ion HF_2^- .

6. Préparation du difluor gazeux par électrolyse.

Au cours de l'électrolyse de KF, 2HF, si le fluorure d'hydrogène HF est bien réduit, ce sont les ions hydrogénodifluorure HF_2^- qui subissent la réaction d'oxydation.

- 6.1. Écrire les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Il faut noter que le fluorure de potassium KF n'a pas d'activité électrochimique dans cette électrolyse et que les ions H^+ n'existent pas dans ce type de milieu fondu KF, 2HF.
- 6.2. Vérifier que le bilan de cette électrolyse est bien la décomposition de HF en H_2 et F_2 .
- 6.3. Donner le schéma complet du dispositif permettant cette électrolyse. Vous indiquerez notamment le sens du courant et le sens de déplacement des électrons, ainsi que le sens de déplacement des ions hydrogénodifluorure dans la cuve d'électrolyse.

6.4. Le rendement de cette électrolyse est de 70 %. Calculer le volume (en litre) de difluor gazeux produit à 100°C, sous la pression atmosphérique, à partir de 100 kg de mélange KF, 2HF. On assimilera le difluor à un gaz parfait dans les conditions expérimentales de l'électrolyse.

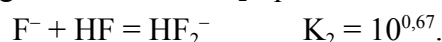
6.5. Au cours de l'électrolyse de KF, 2HF il faut appliquer une différence de tension anode-cathode comprise entre 8 et 10 V pour que l'électrolyse s'effectue dans de bonnes conditions, alors que la tension thermodynamique de décomposition de HF est de 2,9 V. Donner une explication.

7. Les solutions aqueuses de fluorure d'hydrogène.

Le fluorure d'hydrogène est une molécule polaire, donc très soluble dans les solvants polaires et dans l'eau en particulier. Les applications du fluorure d'hydrogène sont très nombreuses : précurseur de la synthèse de nombreux composés dans l'industrie pharmaceutique et de la fabrication de divers polymères (PTFE notamment).

7.1. Écrire l'équilibre acide base selon Brønsted de HF. La constante d'acidité associée à cet équilibre est notée $K_1 = 10^{-3,18}$.

7.2. Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique contiennent aussi (comme les milieux fondus de type KF, 2HF) l'ion hydrogénéodifluorure HF_2^- qui résulte de l'équilibre suivant



7.2.1. Exprimer la concentration molaire C_F en élément fluor de la solution aqueuse, en fonction des concentrations molaires $[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$ et $[\text{HF}_2^-]$.

7.2.2. Calculer le pH et la valeur de la concentration C_F lorsque $2[\text{F}^-] = [\text{HF}]$. On négligera l'autoprotolyse de l'eau et on vérifiera les hypothèses posées.

8. Les complexes FeF_x^{n-} .

L'ion fer (III) forme avec l'ion fluorure quatre complexes successifs FeF_x^{n-} tel que $x = 1, 2, 3$ et 4. Les constantes globales de formation β_x associées aux quatre complexes formés sont définies telles que :

$$\beta_1 = 10^{6,0}; \beta_2 = 10^{10,7}; \beta_3 = 10^{13,7}; \beta_4 = 10^{16,1}.$$

8.1. Calculer les constantes successives de dissociation de ces complexes.

8.2. Tracer le diagramme de prédominance des complexes en fonction de $\text{pF} = -\log[\text{F}^-]$.

8.3. On considère une solution aqueuse constituée de sulfate de fer (III) de fluorure de potassium. Déterminer l'espèce majoritaire dans cette solution pour les conditions expérimentales suivantes :

8.3.1. $\text{pF} = 5,3$;

8.3.2. $[\text{F}^-] = 9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

8.4. On considère une solution aqueuse de sulfate de fer (II) dans laquelle on fait buller du difluor gazeux.

8.4.1. Quelles sont les précautions expérimentales à prendre ?

8.4.2. Peut-on envisager la formation d'un complexe de fer (III) de type FeF_x^- ? Expliquer toutes les étapes de votre raisonnement.

9. Le polymère de tétrafluoroéthylène PTFE.

Le PTFE possède des propriétés remarquables notamment sa résistance et son inertie chimique vis-à-vis de la plupart des agents chimiques. L'un des seuls corps à attaquer le PTFE est le difluor du fait de son très grand pouvoir d'oxydation.

9.1. Donner le motif du PTFE.

9.2. Écrire la formule du monomère.

9.3. Quel est le nom courant du PTFE ?

9.4. Donner des exemples d'utilisation du PTFE.

Données numériques.

Atome	${}_1\text{H}$	${}_9\text{F}$	${}_{19}\text{K}$
Électronégativité	2,1	4	0,8
Masse molaire en g.mol^{-1}	1	19	39,1

Ion	F^-	K^+
Rayon ionique (pm)	133	151

$$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ Debye} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Composé	KF	HF
L, longueur de liaison (pm)	$L(\text{K-F}) = 213$	$L(\text{H-F}) = 92$
q_{F} , charge partielle sur le fluor (C)	$-1,34 \times 10^{-19}$	$-6,56 \times 10^{-20}$

Données thermodynamiques :

Enthalpie standard de formation du cristal de fluorure de potassium : $\Delta_f H^\circ(\text{KF}, \text{s}) = -567 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation du potassium: $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 89 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de première ionisation du potassium : $\Delta_{\text{ion}} H_1^\circ = 415 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de dissociation de la liaison dans F_2 : $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 159 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie de premier attachement électronique du fluor: $\Delta_{\text{att}} H_1^\circ = 328 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Pression atmosphérique normale $P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

Potentiels standard d'oxydoréduction

$$E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V/ESH}$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$$

Fin de l'énoncé