Le fluor et ses composés

Proposé par Ahmed NARJIS / CRMEF marrakech

1. Le fluor et les halogènes :

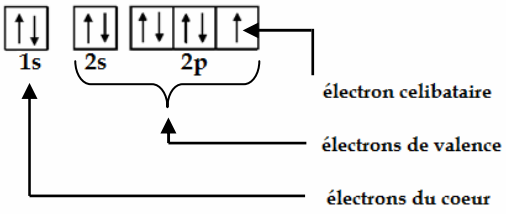
1.1. Les halogènes sont situés sur la 17ème colonne , donc la configuration électronique externe est ns^2np^5 (où $ns^2(n-1)d^{10}np^5$ à partir de n = 4) . Or d'après l'énoncé, le fluor est situé dans la deuxième période donc n = 2.

D'où la configuration du fluor à l'état fondamental :

F : $1s^22s^22p^5$

Un atome du fluore contient 2 électrons du cœur et 7 électrons de valence (voir figure).

Il y'a un seul électron célibataire (voir figure) .



1.2. L'atome du fluor est composé de 9 électrons et un noyau contenant 9 protons et 10 neutrons.

1.3. Dans une colonne, l'électronégativité diminue si Z croit , donc le fluor est le plus électronégatif.

1.4. l'ion le plus stable d'un halogène X est celui, dont la configuration électronique ressemble à celle du gaz rare qui le suit, donc sous forme X^- . Donc n.o = -I pour l'ion halogénure.

1.5. Pour acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit l'halogène X donne l'ion halogénure , note X^- .

1.6. Chaque atome d'halogène à besoin d'un électron. Chaque atome contribue par son électron pour former une liaison simple dans la molécule X_2 (Principe de stabilité) .

1.7. Le schéma de LEWIS de HF et F_2 : H—F| |F—F|

1.8. Le rayon de Van Der Waals augmente avec Z.

La température de changement d'état est proportionnelle à la masse molaire.

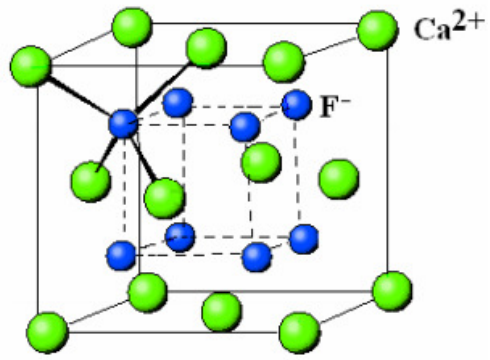
2. Structure cristalline du fluorure de calcium :

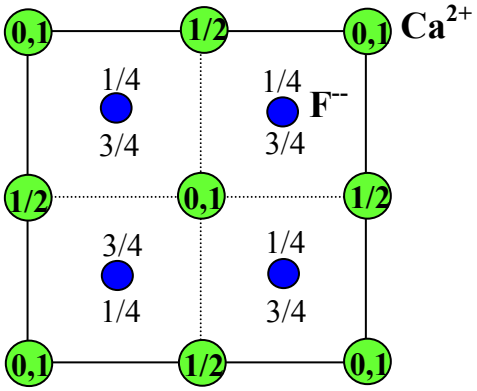
2.1. La configuration électronique du calcium : Ca : $1s^22s^22p^63s^2$.

L'ion du calcium le plus stable est Ca^{2+} , celui du fluor est F^- , d'où la stoechiométrie : CaF_2.

C'est un composé ionique .

2.2. La maille de la fluorine :





Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

Concours National Commun —-Session 2018—-http://cpgemaroc.com

2.3. La coordinence de F^- est 4 (car il occupe un site tétraédrique formé par les cations Ca^{2+}).
La coordinence de Ca^{2+} est 8 (chaque ion Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^-).
La coordinence 8 :4 est en accord avec la stoechiométrie CaF_2 .

2.4. Le nombre de motifs : F^- = 8 (tous les sites tétraédriques) , Ca^{2+} = 4 (CFC).
Puisque 8 F^- et 4 Ca^{2+} d'où la formule CaF_2 . (la maille contient 4 entités CaF_2).

2.5. La masse volumique : $\rho_{CaF_2} = \dfrac{4M(CaF_2)}{N_A.a^3}$ A.N : $\rho_{CaF_2} = 3240 kg/m^3$

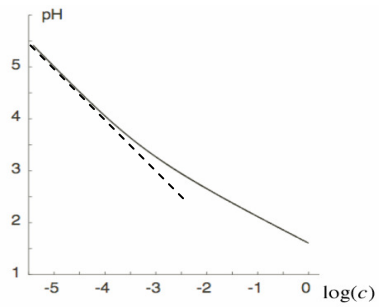
3. Acidité de l'acide fluorhydrique :

3.1.

$$\begin{array}{ccccccc} HF & + & H_2O & \overset{Ka}{\rightleftharpoons} & F^- & + & H_3O^+ \\ C & & \sim & & 0 & & \varepsilon \\ C(1-\alpha) & & \sim & & C\alpha & & C\alpha \end{array} \quad (1)$$

$$Ka = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} \quad \text{soit} \quad Ka = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

3.2.1. Graphe (a) : Si la concentration diminue, le dissociation est totale (Loi de dilution d'OSWALD).
Graphe (b) : pour de concentrations faibles la courbe du pH en fonction de log(c) est une droite de pente (-1) , soit pH = -logC . L'acide se comporte comme fort.



3.2.2. $pKa = -\log(C) - 2\log\alpha + \log(1-\alpha)$ A.N : $pKa = 3,20$

3.2.3. $C = \dfrac{Ka(1-\alpha)}{\alpha^2}$ A.N : $C \simeq 2.10^{-4} mol/L$

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(C\alpha)$ A.N : $pH = 3,8$

4. Solubilité du chlorure de calcium :

4.1.

$$\begin{array}{ccccc} CaF_{2(s)} & \overset{Ks}{\rightleftharpoons} & Ca^{2+} & + & 2F^- \\ excés & & 0 & & 0 \\ excés & & s & & 2s \end{array}$$

$$\boxed{Ks = [Ca_{2+}][F^-]^2 = 4s^3}$$

4.2. La solubilité molaire : $s_o = \sqrt[3]{\dfrac{K_s}{4}}$ A.N : $s_o = 2,15.10^{-4} mol/L$.

4.3. La solubilité : $s=\left[Ca^{2+}\right]=\dfrac{\left[F^-\right]+\left[HF\right]}{2}=\dfrac{\left[F^-\right]}{2}\left(1+\dfrac{\left[HF\right]}{\left[F^-\right]}\right)=\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{Ks}{\left[Ca^{2+}\right]}}\left(1+\dfrac{\left[HF\right]}{\left[F^-\right]}\right)$

$$s^2=\frac{1}{4}\frac{Ks}{s}\left(1+\frac{\left[HF\right]}{\left[F^-\right]}\right)^2 \qquad \boxed{s=\sqrt[3]{\frac{Ks}{4}\left(1+\frac{h}{Ka}\right)^2}=\sqrt[3]{\frac{Ks}{4}\left(1+10^{pKa-pH}\right)^2}}$$

(La loi de modération universelle ; si on ajoute des ions oxonium H_3O^+ , ils consomme les ions fluorure , ce qui favorise d'avantage la dissolution du solide CaF_2).

4.4. Pour pH = 6 , $\left[F^-\right]>>\left[HF\right]$, dans ce cas $s^3\simeq\dfrac{Ks}{4}=s_6^3$ on trouve : $\underline{s_6=2{,}15.10^{-4}\,mol/L}$

Pour pH = 1 , $\left[F^-\right]<<\left[HF\right]$, dans ce cas $s_1=\sqrt[3]{\dfrac{Ks}{4}10^{2(pKa-pH)}}$ soit : $\underline{s_1=6{,}3.10^{-3}\,mol/L}$

Commentaire : la solubilité augmente si on acidifie le milieu.

4.5. CaF_2 et BaF_2 ont même stoechiometrie et puisque K's > Ks alors BaF_2 est le plus soluble .

5. Production de l'acide fluorhydrique :

5.1. La variance $V=N-r-q+2-\varphi$ = 4-1-0+2-4 , soit $V=1$ (système monovariant).

Si T est fixée (par exemple), la composition du système est parfaitement définie.

5.2. Le nombre de moles du gaz augmente, donc $\Delta_r S_3^o>0$.

$\Delta_r S_3^o=-\dfrac{\partial\Delta_r G_3^o}{\partial T}=+502{,}25-47{,}7\ln T$, positif $\forall\theta\in\left[100°C,300°C\right]$.

5.3. L'enthalpie : $\Delta_r H_3^o=\Delta_r G_3^o+T.\Delta_r S_3^o=84.10^3-47{,}7.T$ positive $\forall\theta\in\left[100°C,300°C\right]$, la réaction est endothermique.

5.4. Si on diminue la pression, l'équilibre se déplace dans le sens d'augmentation du nombre de moles du gaz , donc dans le sens direct. Si on diminue la température, l'équilibre se déplace dans le sens exothermique , donc dans le sens inverse.

Conclusion : La synthèse de HF à faible pression (et à hautes températures).

5.5. A partir de la relation $\Delta_r G_3^o+RT\ln K_3=0$, on trouve : K_3 = 1,76 .10^5

5.6. La conversion complète de la fluorine entraîne une rupture d'équilibre :

$$\begin{array}{ccccccc} CaF_{2(s)} & + & H_2SO_{4(l)} & \xrightleftharpoons{K_3} & 2HF_{(g)} & + & CaSO_{4(s)} \\ 2820\,mol & & 2860\,mol & & 0 & & 0 \\ rien & & 40\,mol & & 5640\,mol & & 2820\,mol \end{array}$$

$$P=n_{HF}\frac{RT}{V} \qquad \text{A.N : } P=1{,}9bar$$

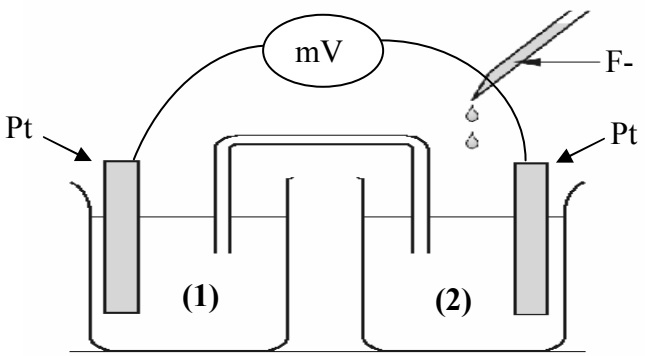
Remarque : On peut montrer que l'équilibre est rompu en calculant l'avancement final, on trouve dans ce cas une valeur supérieur à l'avancement maximal(2820mol).Impossible !!!

Concours National Commun —Session 2018—http://cpgemaroc.com

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

6.1. $FeF^{2+} \underset{}{\overset{Kd}{\rightleftharpoons}} F_e^{3+} + F^-$: $K_d = \dfrac{\left[Fe^{3+}\right]\left[F^-\right]}{\left[FeF^{2+}\right]}$

6.2.1.



6.2.2. Le rôle du pont salin : permet le passage du courant électrique dans la pile (circulation des ions) et assure la neutralité électrique des solutions.

Remarque : si on remplace le pont par un fil conducteur, la pile ne peut pas débiter le courant électrique même si la f.e.m est non nulle .

6.2.3. Le premier bêcher : $Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+}$: $E_1 = E^o + \dfrac{0,06}{1}\log\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$: A.N $E_1 = 0,77V$.

6.2.4. Une mole de sel de Mohr apporte une mole de Fe^{2+} : $\left[Fe^{2+}\right] = \dfrac{n_o}{V}$.

Une mole d'Alun ferrique apporte une mole de Fe^{2+} : $\left[Fe^{3+}\right] = \dfrac{2n'_o}{V}$

On trouve : $\left[Fe^{2+}\right] = \left[Fe^{3+}\right] = 1,0.10^{-2}\, mol/L$

6.2.5.1. Le potentiel de l'électrode : $E_2 = E_1 - e = 0,52V$.

6.2.5.2. On a : $E_2 = E^o + 0,06\log\dfrac{\left[Fe^{3+}\right]_{libre}}{\left[Fe^{2+}\right]}$ on trouve : $\left[Fe^{3+}\right]_{libre} = 6,81.10^{-7}\, mol/L$

6.2.5.3.

F_e^{3+}	+	F^-	$\underset{Kd}{\rightleftharpoons}$	FeF^{2+}
$1,010^{-2}M$		10.10^{-2}		0
$\varepsilon = 4,67.10^{-7}$		9.10^{-2}		$1,010^{-2}$

$$\boxed{K_d = 6,13.10^{-6}}$$

Concours National Commun —-Session 2018—http://cpgemaroc.com