Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2018, filière PSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : le fluor et les halogènes
- Partie 2 : structure cristalline du fluorure de calcium
- Partie 3 : acidité de l'acide fluorhydrique
- Partie 4 : solubilité du fluorure de calcium
- Partie 5 : production de l'acide fluorhydrique
- Partie 6 : utilisation de l'acide fluorhydrique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2018/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

Le fluor et ses composés

Le fluor est un élément relativement abondant dans l'écorce terrestre (0,2% atomique). On le retrouve dans la plupart des milieux géologiques, mais notamment dans les roches ignées et de grès. À cause de sa nature extrêmement réactive, le fluor ne fut isolé que tardivement, par Henri Moissan sous forme de difluor en 1886, ce qui lui valut le prix Nobel de chimie en 1906.

Le difluor se présente sous la forme d'un gaz jaune verdâtre dont l'odeur est irritante. C'est un gaz toxique qui a de nombreuses utilisations : raffinage du pétrole, enrichissement de l'uranium, plastique, tomographie par émission de positons, dentifrice, …

Données :

- Masse molaire atomique du fluor : $M(F) = 19{,}00 g.mol^{-1}$;
- Masse molaire atomique du calcium : $M(Ca) = 40{,}08 g.mol^{-1}$;
- Numéro atomique du calcium : $Z(Ca) = 20$;
- Nombre de Faraday : $F = 9{,}65.10^{4}\ C.mol^{-1}$;
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23} mol^{-1}$;
- Charge élémentaire : $e = 1{,}6.10^{-19} C$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;
- Produit ionique de l'eau à $25\ °C$: $pK_e = 14{,}0$;
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées ;
- Grandeurs thermodynamiques à $25\ °C$ sous $P^0 = 1\ bar$:

	$HF_{(g)}$	$UO_{2(s)}$	$UF_{4(s)}$	$H_2O_{(g)}$
Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H°$ en $kJ.mol^{-1}$	–271,1	–1085	–1921	–241,8
Entropie molaire standard S_m^0 en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	173,7	77,8	151,7	188,7

1. Le fluor et les halogènes

Les halogènes, fluor, chlore, brome et iode sont les éléments de l'avant-dernière colonne du tableau périodique des éléments chimiques.

1.1. Le fluor est situé dans la deuxième période du tableau périodique. Donner la configuration électronique de l'atome du fluor dans son état fondamental. Déterminer combien un atome de cet élément possède d'électrons de cœur, d'électrons de valence et d'électrons célibataires.

1.2. Donner la composition de l'atome de fluor sachant que son nombre de masse est $A = 19$.

1.3. Attribuer, en justifiant, à chaque atome d'halogène son électronégativité (échelle de Pauling) : $3{,}16$; $3{,}98$; $2{,}66$; $2{,}96$.

1.4. Quel est le nombre d'oxydation (non nul) usuel des éléments de la famille des halogènes ? Justifier.

1.5. Déterminer, en justifiant, le nombre d'oxydation des éléments F, H, Cl ou C dans les composés suivants : F_2, HF, ClF_3 et CF_4.

1.6. Quel ion les halogènes (notés X) ont-il tendance à donner ? Justifier pourquoi.

1.7. Justifier pourquoi les halogènes forment des molécules du type X_2.

1.8. Le tableau ci-dessous donne le rayon de Van der Waals, les températures de fusion (T_{fu}) et d'ébullition ($T_{éb}$) des dihalogènes.

Dihalogène	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Rayon de Van der Waals (pm)	155	180	190	195
T_{fu} (en $°C$)	-220	-101	-7	114
$T_{éb}$ (en $°C$)	-188	-35	59	184

Interpréter l'évolution de ces propriétés physiques.

1.9. La distance entre le centre de deux atomes de fluor est de $249\,pm$ dans le fluorure d'hydrogène cristallin. Dans un tel système, on rencontre une liaison covalente $H-F$ de longueur $d(H-F) = 92\,pm$ et une liaison hydrogène $H...F$ de longueur $d(H...F)$.

1.9.1. Définir une liaison hydrogène. Comparer son intensité à celle d'une liaison covalente et à celle des forces de van der Waals.

1.9.2. Calculer la longueur $d(H...F)$ de la liaison hydrogène $H...F$.

1.9.3. La molécule de fluorure d'hydrogène présente un moment dipolaire de $1{,}82D$, ($1D = 3{,}33.10^{-30}\,C.m$). Calculer le moment dipolaire qu'aurait cette molécule si la liaison $H-F$ était totalement ionique. En déduire le caractère ionique partiel de cette liaison.

2. Structure cristalline du fluorure de calcium

Le fluorure de calcium, présent dans la nature sous la forme de fluorine, est la principale source mondiale en difluor. C'est un solide insoluble dans l'eau. Dans sa structure cristalline, les cations forment un empilement cubique à faces

centrées et les anions occupent la totalité des sites tétraédriques. Le paramètre de la maille est $a = 0,543nm$.

2.1. Donner la structure électronique du calcium Ca. Justifier la formation du fluorure de calcium CaF_2. De quel type de composé s'agit-il ?

2.2. Représenter avec précision une maille de ce réseau. Que vaut la coordinence de chaque ion ? Justifier que ceci est en accord avec la formule de CaF_2.

2.3. Donner le nombre d'atomes de chaque espèce par maille. La stœchiométrie CaF_2 est-elle respectée ?

2.4. Calculer la masse volumique du fluorure de calcium.

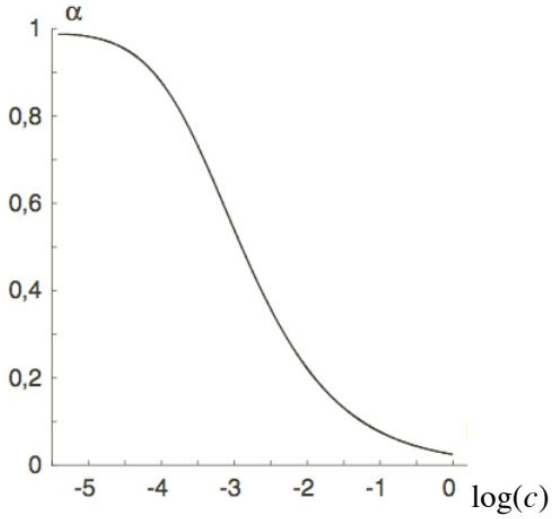
3. Acidité de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique (HF), gaz incolore de production industrielle, est un acide faible très corrosive et toxique. Il est utilisé dans la production de substances fluorocarbonées, de solutions aqueuses de HF, dans la synthèse d'hexafluorure d'uranium, dans l'alkylation des produits dérivés du pétrole et dans la synthèse de produits chimiques.

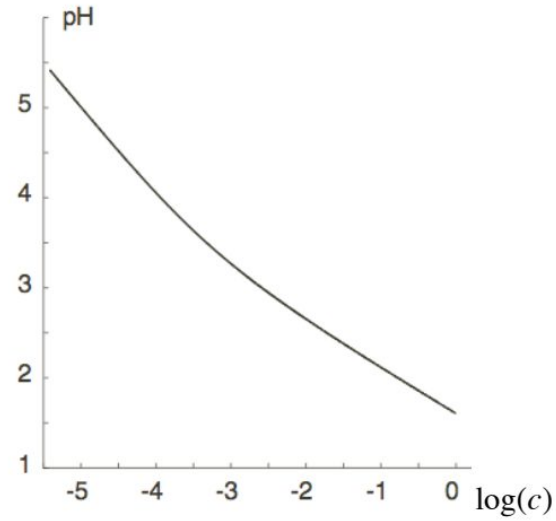
On note K_a la constante d'acidité et α le coefficient de dissociation de cet acide en solution aqueuse.

3.1. Écrire la réaction (1) de dissociation de HF dans l'eau. Exprimer K_a en fonction de α et de la concentration initiale c en acide.

3.2. La variation de α et celle du pH de la solution d'acide fluorhydrique en fonction du logarithme de la concentration en acide ($\log(c)$) sont représentées ci-dessous respectivement sur les graphes (a) et (b).



graphe (a)



graphe (b)

3.2.1. Interpréter les courbes représentées sur les deux graphes (a) et (b).

3.2.2. Sachant que pour $\log(c) = -2,9$, $\alpha = 0,5$, calculer la valeur de $pK_a(HF / F^-)$.

3.2.3. Calculer la concentration de la solution d'acide fluorhydrique où HF est dissocié à 80%. En déduire le pH de cette solution.

4. Solubilité du fluorure de calcium

4.1. Écrire la réaction (2) de dissolution du fluorure de calcium $CaF_{2(s)}$ dans l'eau. Exprimer le produit de solubilité K_s du fluorure de calcium.

4.2. Dans cette question, on ne tient pas compte du caractère basique des ions fluorure. La solubilité du fluorure de calcium dans l'eau à $25°C$ est $2,14.10^{-4} mol.L^{-1}$. Calculer numériquement K_s.

4.3. En tenant compte du caractère basique des ions fluorure, exprimer la solubilité s du fluorure de calcium, en fonction de K_s, K_a et $h = \left[H_3O^+\right]$.

4.4. Comment varie la solubilité de $CaF_{2(s)}$ en fonction du pH de la solution aqueuse ?

4.5. La solubilité de $CaF_{2(s)}$ à $25°C$ vaut $s_1 = 6,3.10^{-3} mol.L^{-1}$ à $pH_1 = 1,0$ et $s_2 = 2,0.10^{-4} mol.L^{-1}$ à $pH_2 = 6,0$. En déduire les valeurs de K_s et K_a. Commenter.

5. Production de l'acide fluorhydrique

La production industrielle de l'acide fluorhydrique est basée sur l'action de l'acide sulfurique liquide (H_2SO_4) sur le difluorure de calcium solide que l'on trouve à l'état naturel dans le « spath fluor, ou fluorine». Le spath fluor est préalablement réduit en poudre et doit contenir au minimum 97% de fluorure de calcium. Le mélange de fluorure de calcium - acide sulfurique, en léger excès pour assurer la conversion complète de la fluorine, est porté à la température de $100°C$ à $300°C$.

On modélise la synthèse industrielle de l'acide fluorhydrique par la réaction chimique d'équation bilan :

$$CaF_{2(s)} + H_2SO_{4(l)} \rightleftharpoons 2\mathrm{HF}_{(g)} + CaSO_{4(s)} \qquad (3)$$

L'enthalpie libre standard exprimée en $J.mol^{-1}$ de cette réaction est $\Delta_r G_3^0(T) = 84,0.10^3 - 549,95T + 47,7TLn(T)$, avec la température T en K.

5.1. Déterminer la variance du système constitué par le mélange initial des deux produits réagissant. Commenter.

5.2. Donner le signe de l'entropie standard $\Delta_r S_3^0(T)$ de la réaction. Vérifier-le en calculant $\Delta_r S_3^0(T)$.

5.3. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_3^0(T)$ de la réaction. Commenter.

5.4. Dire, en le justifiant, si la synthèse de $\mathrm{HF}_{(g)}$ est favorisée par des températures basses et par des pressions faibles.

5.5. Cette synthèse est réalisée à la température $T = 300°C$ et sous la pression $P = 1bar$. Calculer la constante d'équilibre K_3 de la réaction (3) à cette température. Commenter.

5.6. Dans un réacteur de volume constant $V = 141,4m^3$ initialement vide, on introduit $2,82.10^3 mol$ de difluorure de calcium et $2,86.10^3 mol$ d'acide

sulfurique préalablement préchauffés à la température $T = 300°C$ sous la pression $P = 1bar$. Déterminer la composition finale du système et la pression des gaz. On négligera le volume des solides.

6. Utilisation de l'acide fluorhydrique

Également appelée conversion, la fluoration permet la purification des concentrés uranifères et leur transformation sous la forme de tétrafluorure d'uranium (UF_4), puis en hexafluorure d'uranium (UF_6) largement utilisé pour la production d'énergie pour la fission nucléaire. L'équation bilan de la réaction de fluoration est :

$$UO_{2(s)} + 4HF_{(g)} \rightleftharpoons UF_{4(s)} + 2H_2O_{(g)} \qquad (4)$$

6.1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_4^0(T)$ et l'entropie standard $\Delta_r S_4^0(T)$ de la réaction (4).

6.2. Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^0(T)$ de la réaction (4) en fonction de la température T du système dans l'approximation d'Ellingham.

6.3. La fluoration du dioxyde d'uranium est réalisée à la température $T = 700K$ et sous la pression totale $P = 1bar$. On considère un mélange initial, à cette température et sous cette pression, constitué de $0,1mol$ de $UO_{2(s)}$ et $1mol$ de $HF_{(g)}$. On note ξ l'avancement de la réaction.

6.3.1. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_4 à $T = 700K$.

6.3.2. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'avancement $\xi_é$ à l'équilibre et des autres données.

6.3.3. Montrer qu'il y a rupture d'équilibre et déterminer la composition finale du système.

6.3.4. On considère maintenant un mélange initial constitué de $1mol$ de $UO_{2(s)}$ et $1mol$ de $HF_{(g)}$. On maintient la température $T = 700K$ et la pression totale $P = 1bar$ du système constantes. Déterminer comment évolue le système lorsqu'on ajoute au mélange initial :

6.3.4.1. $1mol$ de fluorure d'hydrogène gazeux ;

6.3.4.2. $1mol$ de dioxyde d'uranium solide ;

6.3.4.3. $1mol$ d'un constituant gazeux supposé inerte.

6.4. Le difluor est très utilisé dans l'industrie nucléaire. Il est fabriqué par électrolyse du fluorure d'hydrogène dissout dans le fluorure de potassium (KF) fondu suivant la réaction (5) d'équation bilan :

$$2HF_{(KF)} \rightleftharpoons H_{2(g)}\ F_{2(g)} \qquad (5)$$

On désigne par $HF_{(KF)}$ le fluorure d'hydrogène dissout dans le fluorure de potassium fondu. Ce dernier joue le rôle d'un solvant et d'un conducteur.

6.4.1. Écrire les équations des réactions dans la cathode en acier et l'anode en carbone. On suppose les électrodes non attaquables.

6.4.2. Calculer la masse de difluor produite en $\Delta t = 24$ heures avec un courant d'intensité $I = 1500A$ maintenue constante.

6.4.3. Expliquer pourquoi on ne peut pas réaliser cette électrolyse dans le fluorure d'hydrogène liquide.

6.4.4. Le difluor gazeux peut interagir avec les tubes d'échange utilisé dans l'industrie nucléaire lors de la synthèse de l'hexafluorure d'uranium. Afin de simplifier l'étude, on suppose que ces tubes sont en acier que l'on assimile au fer. Justifier que le fer est corrodé par le difluor à la température $T = 700K$ selon la réaction (6) d'équation bilan :

$$Fe_{(s)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons FeF_{2(s)} \qquad (6)$$

On donne l'enthalpie libre standard de cette réaction à $T = 700K$: $\Delta_r G_6^0 = -611kJ.mol^{-1}$.

6.4.5. Même passivé, l'acier ne convient pas à l'industrie nucléaire. Le nickelage électrochimique de l'acier permet de protéger celui-ci de la corrosion par le difluor.

6.4.5.1. Écrire d'équation bilan de la réaction (7) du difluor gazeux sur le nickel solide. L'enthalpie libre standard de cette réaction à $T = 700K$ est $\Delta_r G_7^0 = -546,4kJ.mol^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre K_7 de la réaction (7) à cette température. Commenter.

6.4.5.2. Le nickel est fortement passivé par le difluorure de nickel formé. Expliquer ce qu'est la passivation. S'agit-il d'un phénomène cinétique ou thermodynamique ?

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/psi