Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2018, filière TSI

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 : mesure de la constante de dissociation d'un complexe fluoré

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/tsi/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 : $Z(Ca) = 20$;
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23} mol^{-1}$;
- Constante de Nernst à $25\ °C$: $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06\ V$;
- 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 $P^0 = 1\ bar$:

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. Quel est l'élément halogène le plus électronégatif parmi les quatre éléments cités ci-dessus ?

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

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

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

1.7. Proposer un schéma de Lewis pour le difluor F_2 et le fluorure d'hydrogène HF.

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.

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 ions calcium forment un empilement cubique à faces centrées et les ions fluorures occupent la totalité des sites tétraédriques. Le paramètre de la maille est $a = 0{,}543 nm$.

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 du réseau du fluorure de calcium.

2.3. Déterminer les coordinences des deux ions. Est-ce en accord avec la structure proposée à la question **2.1** ?

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

2.5. Calculer la masse volumique du fluorure de calcium.

3. Acidité de l'acide fluorhydrique

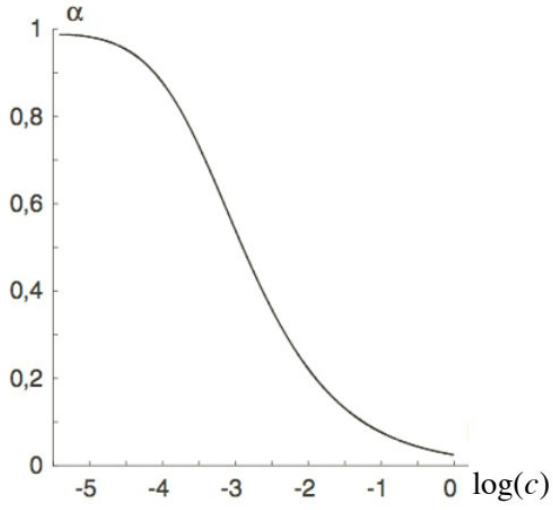
L'acide fluorhydrique (HF), gaz incolore de production industrielle, est un acide faible très corrosive et toxique. Il est utilisé dans la production de

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.

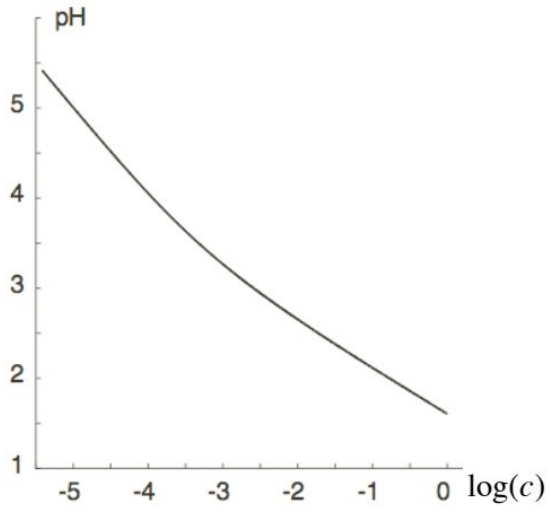
On note K_a la constante d'acidité et α le coefficient de dissociation de cet acide en solution aqueuse.

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.

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. Déterminer la solubilité s_0 du fluorure de calcium dans l'eau pure sans tenir compte du caractère basique des ions fluorure. On donne $K_s(CaF_2) = 4,0.10^{-11}$.

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 $h = [H_3O^+]$.

4.4. En déduire la solubilité s à $pH = 1,0$ puis à $pH = 6,0$. Commenter. On prendra : $pK_a(HF / F^-) = 3,2$.

4.5. Le produit de solubilité du fluorure de baryum $BaF_{2(s)}$ est $K_s^{'} = 1,75.10^{-6}$.

Sans faire de calcul, prévoir si $BaF_{2(s)}$ est plus soluble ou moins soluble que $CaF_{2(s)}$ dans l'eau pure.

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 (3). 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 (3). Commenter.

5.4. Dire, en 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. Mesure de la constante de dissociation d'un complexe fluoré

En milieu fluorure, les ions ferriques Fe^{3+} forment le complexe FeF^{2+}.

6.1. Écrire l'équation bilan de la réaction (4) de dissociation de ce complexe en solution aqueuse et exprimer sa constante d'équilibre K_d.

6.2. Afin de calculer la valeur de K_d, on réalise une pile électrochimique comme suit :

- Dans un premier bécher, on verse une solution aqueuse contenant des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} de même concentration initiale

$\left[Fe^{3+}\right]_0 = \left[Fe^{2+}\right]_0 = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}$. On y plonge une électrode de platine. Celle-ci constitue le pôle positif.

- Dans un deuxième bécher, on verse $100mL$ d'une solution aqueuse contenant $n_0 = 1,0.10^{-3} mol$ de sel de Mohr $\left(FeSO_4,(NH_4)_2SO_4,6H_2O\right)$ et $n_0^{'} = 0,5.10^{-3} mol$ d'alun ferrique $\left(Fe_2(SO_4)_3,K_2SO_4,4H_2O\right)$. On y ajoute $n_0^{''} = 1,0.10^{-2} mol$ d'ions fluorure sans variation de volume et on y plonge une électrode de platine.
- On relie les deux béchers à l'aide d'un pont salin.
- On mesure la force électromotrice $e = E_1 - E_2$ à l'aide d'un millivoltmètre.

On donne le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E^0 = 0,77V$.

6.2.1. Faire un schéma légendé de la pile ainsi constituée.

6.2.2. Quel est le rôle du pont salin ?

6.2.3. Écrire la demi équation électronique du couple en présence dans le premier bécher. Exprimer le potentiel d'oxydoréduction E_1 de ce couple et calculer sa valeur numérique.

6.2.4. Calculer les concentrations molaires en Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le deuxième bécher avant l'introduction des ions fluorure.

6.2.5. On suppose que seul l'ion complexe FeF^{2+} est formé. On mesure la force électromotrice de la pile : $e = 0,25V$.

6.2.5.1. Calculer le potentiel E_2 de l'électrode dans le deuxième bécher.

6.2.5.2. En déduire la concentration molaire en ions Fe^{3+} non complexés de la solution dans le deuxième bécher.

6.2.5.3. Calculer la valeur de la constante K_d.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI 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
- Réactions de complexation
- 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/tsi