

Le fluor et ses composés

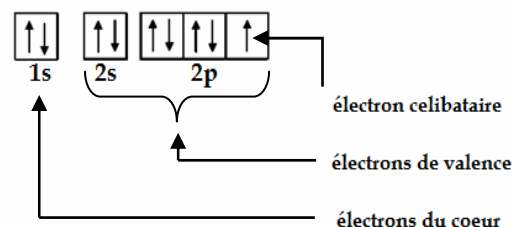
Proposé par Ahmed NARJIS / CRMEF marrakech

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

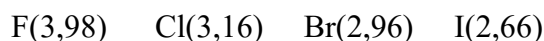
Un atome du fluore contient 2 électrons du cœur et 7 électrons de valence (voir figure).

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 lorsque Z croit, donc :



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. Les nombres d'oxydation :

F_2 : corps simple, n.o (F) = 0

HF : F est plus électronegative, n.o(H) = +I, n.o(F) = -I

ClF_3 : F est plus électronegative, n.o(F) = -I, n.o(Cl) = +III

Le chlore (contrairement au fluor) possédant l'orbitale atomique 3d vide, peut avoir d'autres degrés d'oxydation (+I, +III, +V et +VII).

CF_4 : de meme, n.o(F) = -I, n.o(C) = +IV

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

1.7. Chacun des deux atomes de la molécule X_2 attire un électron de l'autre pour être stable : chaque atome contribue par son électron pour former une liaison simple.

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

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

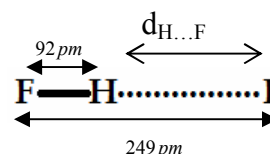
1.9.1. La liaison hydrogène est une liaison qui s'établit entre un atome d'hydrogène fortement polarisé positivement et un autre atome possédant un doublet électronique non liant.

L'énergie de la liaison covalente est supérieure à celle d'une liaison hydrogène, cette dernière est supérieure à celle de la liaison de Van Der Waals.

$$E_{\text{liaison-covalente}} > E_{\text{liaison-hydrogène}} > E_{\text{liaison-Van-Der-Waals}}$$

1.9.2. On a :

$$d_{H...F} = 157 \text{ pm}$$



1.9.3. Si la liaison HF est totalement ionique, le module du moment dipolaire est :

$$p = e \cdot d_{H-F} = 4,42 \text{ D}, \quad \text{d'où le caractère ionique } 1,82/4,42 = 41,2\%.$$

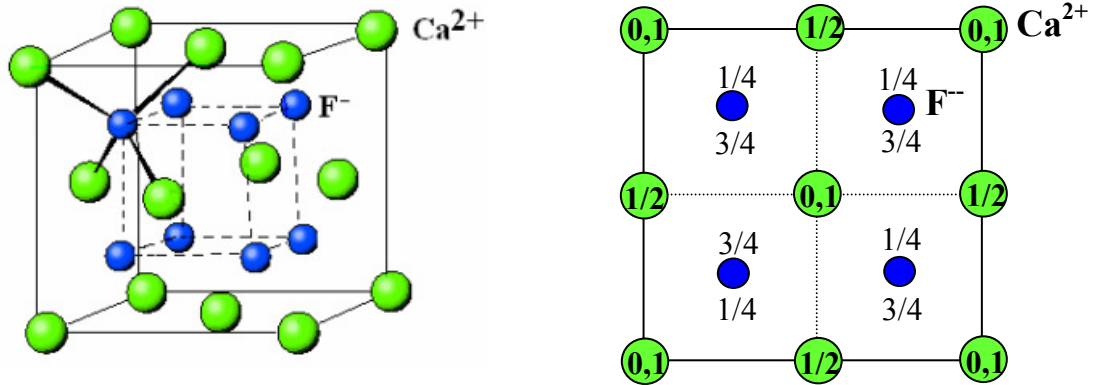
2. Structure cristalline du fluorure de calcium :

2.1. La configuration électronique du calcium : $Ca : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

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 :



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 .

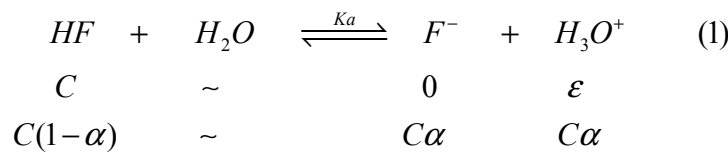
2.3. Le nombre de motif : $F^- = 8$ (tous les sites tétraédrique), $Ca^{2+} = 4$ (CFC).

Puisque 8 F^- et 4 Ca^{2+} d'où la formule CaF_2 . (la maille contient 4 entité CaF_2).

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

3. Acidité de l'acide fluorhydrique :

3.1.

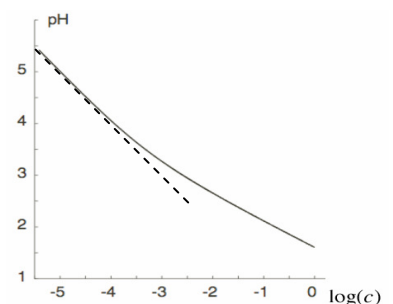


$$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} \quad \text{soit} \quad K_a = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

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), qui conduit à $\text{pH} = -\log C$.

L'acide se comporte comme fort.



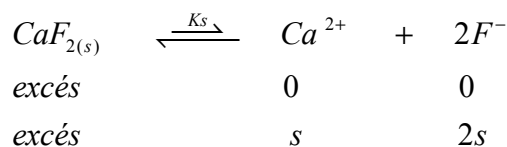
3.2.2. $pKa = -\log(C) - 2\log\alpha + \log(1-\alpha)$ A.N : $pKa = 3,20$

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

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

4. Solubilité du chlorure de calcium :

4.1.



$$K_s = [Ca_{2+}][F^-]^2 = 4s^3$$

4.2. Applications numérique : $K_s = 4s^3 = 39,2.10^{-12}$.

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

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

4.4. La solubilité augmente si pH diminue .

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

4.5. Pour $pH = 6$, $[F^-] \gg [HF]$, dans ce cas $s^3 \approx \frac{K_s}{4} = s_2^3$ ce qui donne : $K_s = 32,0.10^{-12}$

Pour $pH = 1$, $[F^-] \ll [HF]$, dans ce cas $s_1 = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} 10^{2(pKa-pH)}}$ ce qui donne : $Ka = 3,25$

Commentaire : On retrouve les valeurs précédentes de Ka et de Ks .

5. Production de l'acide fluorhydrique :

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

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

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

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

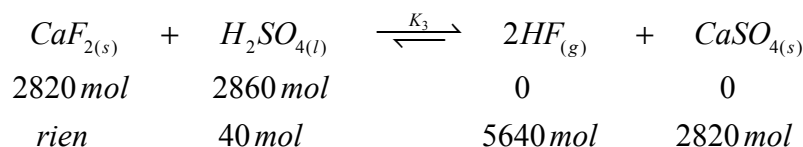
5.3. L'enthalpie : $\Delta_r H_3^o = \Delta_r G_3^o + T \Delta_r S_3^o = 84.10^3 - 47,7.T$ positive $\forall \theta \in [100^\circ C, 300^\circ C]$, la réaction est endothermique.

5.4. Si on diminue la pression, l'équilibre se déplace dans le sens d'augmentation du nombre de mole 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 : $K_3 = 1,76 \cdot 10^5$

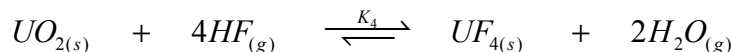
5.6. La conversion complète de la fluorine entraîne une rupture d'équilibre :



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

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 (2820 mol). Impossible !!!

6. Utilisation de l'acide fluorhydrique :



6.1. Les capacités calorifiques ne sont pas données, donc j'adopte l'approximation d'ELLINGHAM :

Les grandeurs seront calculées à 298K.

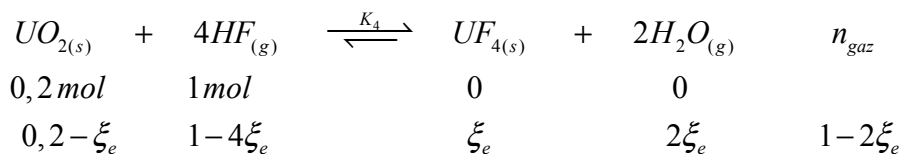
$$\Delta_r H_4^o(298) = 2\Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}(g)}^o + \Delta_r H_{\text{UF}_4(s)}^o - 4\Delta_r H_{\text{HF}(g)}^o - \Delta_r H_{\text{UO}_2(s)}^o \quad \text{A.N : } \underline{\Delta_r H_4^o(298) = -235,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r S_4^o(298) = 2S_{\text{H}_2\text{O}(g)}^o + S_{\text{UF}_4(s)}^o - 4S_{\text{HF}(g)}^o - S_{\text{UO}_2(s)}^o \quad \text{A.N : } \underline{S_4^o(T) = -243,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

6.2. $\Delta_r G_4^o(T) = \Delta_r H_4^o(298) - T \Delta_r S_4^o$ soit : $\underline{\Delta_r G_4^o(T) = -235200 + 243,5T}$ (en Joule)

6.3.1. A partir de la relation $\Delta_r G_4^o + RT \ln K_4 = 0$, on trouve : $K_4 = 6,79 \cdot 10^5$

6.3.2.



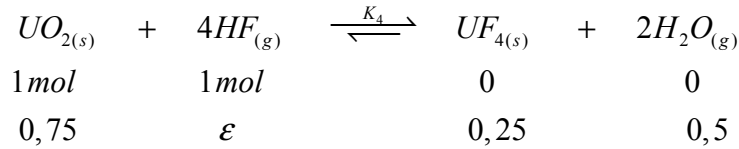
$$K_4 = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2 P^{o2}}{(P_{\text{HF}})^4} = \frac{(\chi_{\text{H}_2\text{O}})^2 P^{o2}}{(\chi_{\text{HF}})^4 P^2} \quad \text{on trouve : } \underline{K_4 = \frac{(1 - 2\xi_e)^2 (2\xi_e)^2}{(1 - 4\xi_e)^4} \cdot \left(\frac{P^o}{P}\right)^2} \quad (*)$$

6.3.3. D'après le tableau d'avancement il faut que $\xi_e < 0,2$. Mais à partir de la constante d'équilibre on trouve : $\xi_e = 0,25$ ce qui impossible. la relation (*) n'est plus valable. Il y'aura donc rupture de l'équilibre.

6.3.4. Rappel de cours : Pour tout autre facteur fixé :

Si on ajoute un constituant actif k , le critère d'évolution est : $(x_k \Delta_r v_{gaz} - v_k) dn_k \cdot d\xi > 0$
 Si on ajoute un constituant inactif k , le critère d'évolution est : $\Delta_r v_{gaz} dn_k \cdot d\xi > 0$

Partons du mélange suivant :



Puis ajoutons l'espèce considérée (actif gazeux, solide ou inactif gazeux).

6.3.4.1. Pour HF, le critère devient : $(x_{HF}(-2) - (-4)) dn_{HF} \cdot d\xi > 0$ où $\left(2\frac{2}{3} - 4\right) dn_{HF} \cdot d\xi < 0$

L'équilibre se déplace dans le sens direct.

6.3.4.2. Pour $UO_2(s)$, sans influence.

6.3.4.3. Pour un constituant k gazeux inactif : $\Delta_r v_{gaz} dn_k \cdot d\xi > 0$, soit : $-2dn_k \cdot d\xi > 0$

L'équilibre se déplace dans le sens indirect (inverse).

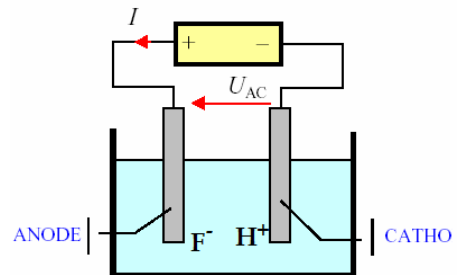
6.4. Electrolyse d'une solution de HF dans le solvant KF liquide :

6.4.1. Au niveau de l'anode : $2F^- = F_{2(g)} + 2e$

Au niveau de la cathode : $2H^+ + 2e = H_{2(g)}$

6.4.2. on a : $m_{F_2} = M_{F_2} n(F_2) = M_{F_2} \frac{n(e^-)}{2} = M_{F_2} \frac{I \Delta t}{2F}$

$m_{F_2} = 25,52\text{ kg}$



6.4.3. Le fluorure d'hydrogène liquide n'est pas un conducteur électrique. On ajoute un fluorure potassique (KF) qui joue à la fois le rôle de solvant pour HF et celui de conducteur de l'électricité.

6.4.4. La constante de l'équilibre (6) : $K_6 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_6^o}{RT}\right)$, $K_7 = 3,94 \cdot 10^{45}$ la réaction est thermodynamiquement très favorisée et donc le fer sera corrodé.

6.4.5.1. La réaction entre F_2 et Ni : $F_2 + Ni = 2F^- + Ni^{2+}$

$K_7 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_7^o}{RT}\right)$, $K_7 = 5,95 \cdot 10^{40}$ la réaction est thermodynamiquement très favorisée.

6.4.5.2. La passivation consiste à protéger un métal contre la corrosion (en le rendant passif ; qui ne réagit pas). C'est un phénomène cinétique. la réaction entre F_2 et le nickel est thermodynamiquement très favorisée mais cinétiquement bloquée.