

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 1 heure

Usage des calculatrices : interdit

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Le phosphore et ses composés

Le phosphore est l'élément de symbole P, isolé pour la première fois en 1669 par Hennig Brand à partir d'urine. C'est un composant clé de nombreuses molécules biologiques, dont notamment l'ADN et l'ARN. C'est un constituant des os, des dents, et de nombreux autres composés essentiels à la vie. Le phosphore ne se rencontre jamais dans la nature à l'état de corps simple. Il entre dans la composition de nombreux minéraux, notamment l'apatite, qui est la principale source de cet élément pour l'industrie, et dont d'abondants gisements se trouvent au Maroc, en Russie et aux États-Unis.

I) Le phosphore et la famille des pnictogènes

Le phosphore est le deuxième élément de la famille des pnictogènes.

Cette famille d'éléments constitue la **colonne n°15** de la classification périodique et comprend, dans l'ordre croissant de numéro atomique, les éléments suivants : l'azote (N), le phosphore (P), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb) et le bismuth (Bi).

- 1) À partir de la position du phosphore dans la classification périodique, déterminer sa configuration électronique en expliquant le raisonnement. Montrer alors que le numéro atomique du phosphore est $Z = 15$.
- 2) Déterminer combien un atome de phosphore possède d'électrons de cœur, d'électrons de valence et d'électrons célibataires.
- 3) La masse molaire du phosphore vaut $M(P) = 30,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sachant qu'il n'existe qu'un unique isotope connu du phosphore, en déduire la composition du noyau (nombre de protons, nombre de neutrons).

Bien que constituant une même famille, les pnictogènes présentent à l'état de corps simple des aspects variés : l'**azote** est un gaz diatomique incolore, constituant les 4/5 de l'atmosphère terrestre. Le **phosphore** existe sous plusieurs variétés allotropiques : le phosphore rouge, stable et peu dangereux ; le phosphore blanc, extrêmement toxique et inflammable ; le phosphore noir, plus rare.

L'**arsenic**, l'**antimoine** et le **bismuth** sont tous les trois des solides gris, plus ou moins foncés, présentant un éclat brillant et une bonne conductivité électrique, de l'ordre de grandeur de $10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Lors d'une élévation de température, on note que la conductivité électrique de l'arsenic et de l'antimoine augmente, alors celle du bismuth diminue.

- 4) D'après ces propriétés, indiquer quels éléments de la colonne n°15 sont des métaux et lesquels sont des non-métaux. Quels éléments peuvent être qualifiés de métalloïdes ?
- 5) Comment peut-on interpréter le fait que le phosphore soit un solide dans les conditions normales de température et de pression, alors que l'azote est un gaz ?

Indication : le phosphore blanc est un solide cristallin constitué de l'empilement de molécules tétraédriques de formule P_4 .

II) Du phosphore à l'acide phosphorique et à l'ion phosphate

La combustion du phosphore blanc dans le dioxygène est une réaction très vive, entraînant la formation d'abondantes fumées blanches constituées d'un **oxyde moléculaire** de formule P_4O_{10} . *La violence de cette réaction, ainsi que la toxicité du phosphore et de son oxyde, font des bombes incendiaires au phosphore des armes particulièrement redoutables.*

- 1) Écrire l'équation de la réaction de combustion du phosphore (préciser en indice l'état physique des espèces chimiques).
- 2) Justifier la stœchiométrie P_4O_{10} de l'oxyde à partir des configurations électroniques des éléments.

Les fumées de P_4O_{10} sont extrêmement irritantes. En effet, ce composé se dissout très facilement dans l'eau, en s'hydratant pour donner de l'**acide phosphorique**, de formule H_3PO_4 , selon la réaction symbolisée par l'équation : $P_4O_{10(s)} + 6H_2O_{(l)} = 4H_3PO_{4(aq)}$.

L'acide phosphorique est un triacide ; en solution aqueuse de soude en excès, il peut perdre trois H^+ pour donner l'ion **phosphate**, de formule brute PO_4^{3-} .

- 3) Écrire l'ion phosphate avec la méthode de Lewis, sachant que les quatre liaisons PO y ont rigoureusement la même longueur.
- 4) Déterminer la géométrie de cet ion en utilisant la méthode VSEPR.
- 5) L'acide phosphorique H_3PO_4 s'obtient à partir de l'ion phosphate par fixation de protons sur trois de ses atomes d'oxygène. On mesure alors dans cette molécule deux valeurs différentes pour les longueurs de liaison PO : 152 et 157 pm. Dessiner la molécule H_3PO_4 et attribuer les longueurs de liaison PO.
- 6) L'acide phosphorique est extrêmement soluble dans l'eau. Expliquer pourquoi.
- 7) Quelle est la formule du phosphate de sodium solide ? Le phosphate de sodium est extrêmement soluble dans l'eau. Expliquer pourquoi et symboliser la dissolution par une équation de réaction.

III) Les halogénures de phosphore

Le pentachlorure de phosphore est un composé de formule PCl_5 , qui peut être utilisé pour substituer un groupe hydroxyle OH par un atome de chlore dans les molécules organiques. Son emploi est toutefois très limité, en raison notamment de sa très haute toxicité.

- 1) Déterminer la géométrie du pentachlorure de phosphore et dessiner soigneusement cette molécule en indiquant précisément la valeur des angles.
- 2) Le pentachlore de phosphore est-il une molécule polaire ? Si oui, dessiner le vecteur moment dipolaire.

En substituant un atome de chlore de PCl_5 par un atome de fluor, on obtient la molécule PCl_4F .

- 3) Montrer que deux isomères sont a priori possibles pour PCl_4F .
- 4) En réalité, seul un des isomères existe. Dans cette molécule, les angles \widehat{ClPF} sont tous de même mesure, légèrement inférieure à 90° . En déduire lequel des doublets liants Cl – P ou F – P est le plus répulsif en méthode VSEPR. Proposer une interprétation.
- 5) Déterminer si PCl_4F est polaire et, si oui, dessiner le vecteur moment dipolaire.