

PCSI 2018/2019

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

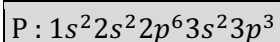
Le phosphore et ses composés

I) Le phosphore et la famille des pnictogènes

1) Le phosphore fait partie de la colonne 15 de la classification. Les colonnes 1 et 2 constituant le bloc s et les colonnes 3 à 12 le bloc d , il s'agit de la 3^{ème} colonne du bloc p . On en déduit que la configuration électronique du phosphore **se termine par p^3** selon la règle de Klechkowski.

Le bloc p ne contient des éléments qu'à partir de la 2^{ème} période. Comme le phosphore est le deuxième pnictogène, on en déduit qu'il se trouve dans la 3^{ème} période, donc que le nombre quantique principal le plus élevé de sa configuration électronique est $n_{max} = 3$.

On applique donc la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer la première configuration électronique se terminant par p^3 et contenant des OA de $n = 3$. On obtient :



L'atome étant électriquement neutre, il suffit de compter les électrons $2 + 2 + 6 + 2 + 3 = 15$ pour obtenir également le nombre de protons dans le noyau, donc le numéro atomique :

$$Z = 15$$

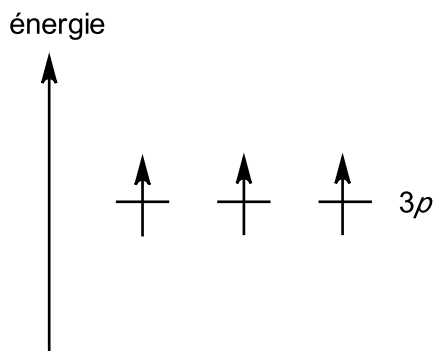
2) Les électrons de valence sont ceux des OA de nombre quantique principal le plus élevé (et d'éventuelles autres OA incomplètes, mais il n'y en a pas ici). Il s'agit donc des électrons $3s^2 3p^3$:

Le phosphore possède 5 électrons de valence.

Tous les autres électrons sont des électrons de cœur :

Le phosphore possède 10 électrons de cœur.

Les électrons des OA pleines sont tous appariés. Ceux des OA incomplètes, ici $3p$, se placent avec leurs spins parallèles prioritairement, conformément à la **règle de Hund** :



Le phosphore possède 3 électrons célibataires.

3) Comme il n'y a qu'un isotope naturel du phosphore, de nombre de masse A , la masse molaire du

phosphore est la masse molaire de cet isotope, soit $M(P) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une précision de $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comme A est un entier, la seule valeur entière qui soit compatible avec 30,97 avec cette précision est $A = 31$.

Le nombre de masse est le nombre de nucléons (protons+neutrons), donc :

Un noyau de phosphore renferme $Z = 15$ protons et $N = A - Z = 16$ neutrons.

4) Un métal est en général un solide opaque et réfléchissant, ductile et malléable, un bon conducteur électrique et thermique, un bon réducteur...

D'après les descriptions fournies, l'azote est un gaz, le phosphore présente des couleurs mates variées, ce sont des non-métaux.

Arsenic, antimoine et bismuth présentent des caractéristiques métalliques : aspect brillant, bonne conductivité électrique. Mais les métaux ont la particularité d'avoir **une conductivité électrique qui diminue quand la température augmente**. L'arsenic et l'antimoine ne sont donc pas des métaux mais des **métalloïdes**. Par conséquent, **seul le bismuth est un métal dans la colonne des pnictogènes**.

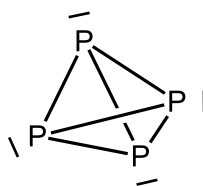
Parmi les pnictogènes :
- Le bismuth est un métal.
- L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sont des non métaux ;
parmi ces non métaux, l'arsenic et l'antimoine sont des métalloïdes.

5) Le corps simple azote se présente sous forme d'un gaz, dont les entités constitutives sont des molécules N_2 .

Le phosphore blanc est un solide constitué d'un empilement de molécules P_4 .

N_2 et P_4 sont des molécules symétriques apolaires. Les seules forces de van der Waals qui s'établissent sont les forces de London.

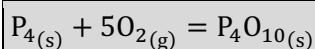
Or les molécules N_2 sont beaucoup plus petites que les molécules P_4 , d'une part parce qu'elles n'ont que deux atomes, d'autre part parce que N est un atome plus petit que P (situé au-dessus dans la même colonne). P_4 est donc plus polarisable que N_2 : les forces de van der Waals de type London sont donc plus intenses entre les molécules P_4 qu'entre les molécules N_2 , ce qui explique la cohésion de P_4 en une phase solide dans les conditions normales de température et de pression alors que N_2 est gazeux.



la molécule P_4

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

1) Le produit de la réaction de combustion est solide car l'énoncé indique qu'il s'agit d'une **fumée** (particules solides en suspension dans l'air). Comme indiqué, les entités constituant ce solide sont des molécules de formule brute P_4O_{10} . En outre, la question précédente précisait que le phosphore blanc était un solide moléculaire constitué de molécules P_4 . L'équation symbolisant la réaction est donc :

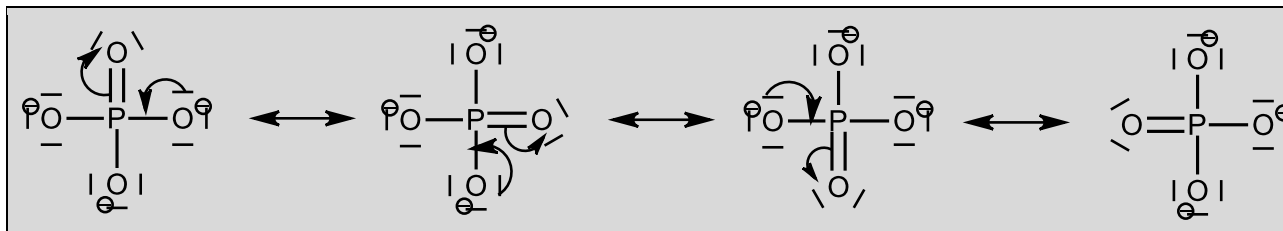


2) L'oxygène ($Z = 8$) a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$. Il est situé colonne 16, période 2 dans le tableau périodique. Il est donc en haut à droite du phosphore, donc plus électronégatif que lui. Si on adopte une modélisation ionique pour l'oxyde de phosphore, alors on peut prévoir que l'oxygène s'y trouvera sous forme **d'anions O^{2-}** (l'oxygène tend à capter deux électrons, ce qui complète sa couche de valence à $1s^2 2s^2 2p^6$).

Le phosphore, comme on l'a dit dans la partie précédente, a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ et possède **5 électrons de valence**. Si on admet que son oxydation a été maximale, il aura cédé formellement tous ses électrons de valence à l'oxygène. En description ionique, il se retrouvera donc sous forme de **cations P^{5+}** dans l'oxyde de phosphore.

Pour assurer la neutralité, il faut donc **2 ions P^{5+} pour 5 ions O^{2-}** . La formule P_4O_{10} respecte bien cette stœchiométrie. Notons que la liaison est davantage covalente que ionique dans P_4O_{10} mais cela ne change pas le nombre d'électrons impliqués.

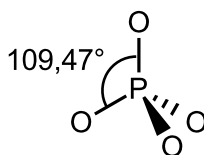
3) Il faut écrire 4 formules mésomères pour rendre compte de l'équivalence stricte des quatre liaisons PO :



4) L'atome de phosphore est lié à 4 atomes O et ne porte pas de doublet non liant, le type VSEPR est donc **AX_4** .

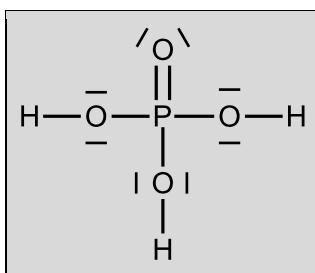
PO_4^{3-} étant l'hybride des 4 formules mésomères équivalentes précédentes, les 4 liaisons PO sont parfaitement identiques, intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double :

L'ion PO_4^{3-} est un tétraèdre régulier.

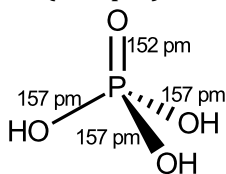


Les trois charges négatives sont équitablement réparties sur les quatre atomes O.

5) On ajoute un proton sur trois atomes d'oxygène de la structure précédente, au hasard. À partir de là, la structure de Lewis n'est plus représentée que par **une formule mésomère unique** :

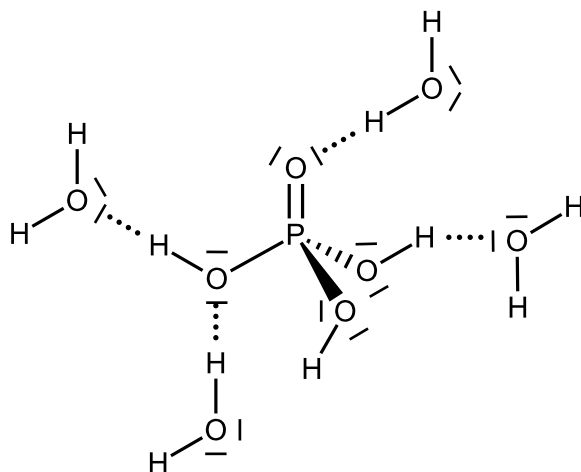


La structure est toujours tétraédrique, mais le tétraèdre n'est plus parfaitement régulier. En effet, l'une des liaisons est une liaison double, donc plus courte (152 pm), alors que les trois autres sont des liaisons simples équivalentes, plus longues (157 pm).



6) La molécule H_3PO_4 est polaire et peut donc réaliser des interactions de van der Waals de type Keesom, en particulier, avec l'eau, polaire également, mais il faut surtout mentionner que l'acide phosphorique est très hydrophile car il est à la fois **donneur et accepteur de liaisons hydrogène**. En outre, H_3PO_4 ne possède pas de partie hydrophobe.

On schématise quelques-unes des **nombreuses liaisons hydrogène** qui peuvent s'établir entre H_3PO_4 et l'eau :

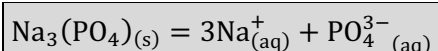


7) Comme indiqué précédemment, l'ion phosphate est l'ion PO_4^{3-} . Le sodium étant un métal alcalin, il est dans la première colonne du tableau périodique et possède un unique électron de valence. Son cation courant est donc Na^+ . Pour assurer la neutralité du solide ionique, il y a donc 3 ions Na^+ par ion PO_4^{3-} dans le phosphate de sodium :

Le phosphate de sodium a pour formule $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_{(s)}$.

L'eau est un solvant polaire, qui solvate donc bien les ions, et très dissociant. Sa permittivité relative élevée ($\epsilon \approx 80$) permet aux ions de se séparer très facilement dans ce milieu.

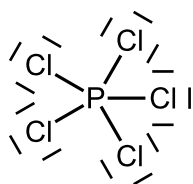
L'équation de dissolution est :



On rappelle que la réaction précédente peut être rigoureusement totale tant que la solution n'est pas saturée. En solution saturée, elle conduit à un équilibre chimique.

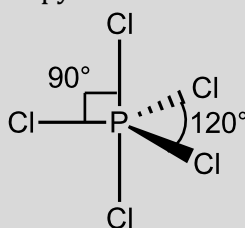
III) Les halogénures de phosphore

1) La structure de Lewis de PCl_5 est :



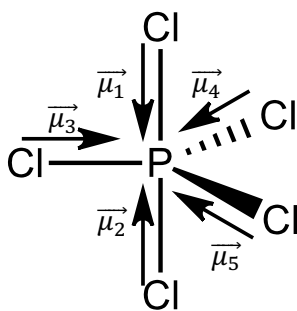
Le type VSEPR est AX_5 :

PCl_5 est une bipyramide à base triangulaire.



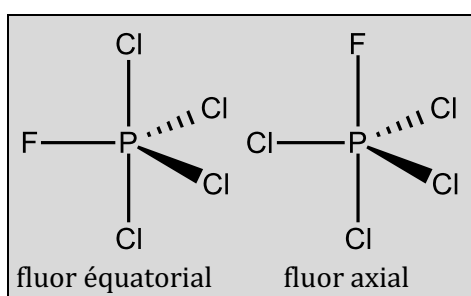
2) Les vecteurs moment dipolaire des liaisons axiales sont opposés donc leur somme est nulle : $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$

De même, dans le plan équatorial, les atomes Cl sont disposés en triangle équilatéral, donc : $\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$

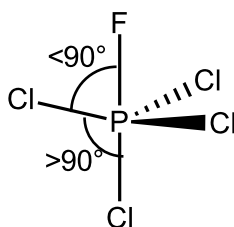


La molécule PCl_5 est donc apolaire ($\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 = \vec{0}$).

3) Il y a deux positions de nature différente dans la bipyramide à base triangulaire : axiale et équatoriale. On peut donc envisager deux stéréo-isomères pour PCl_4F , suivant que F occupe l'une ou l'autre de ces positions :



4) Dans l'isomère équatorial, il existe deux mesures d'angles $\widehat{\text{FPCl}}$, l'une voisine de 90° et l'autre de 120° . Or l'énoncé signale que tous les angles sont voisins de 90° dans l'isomère existant, il ne peut donc s'agir que de l'isomère axial.



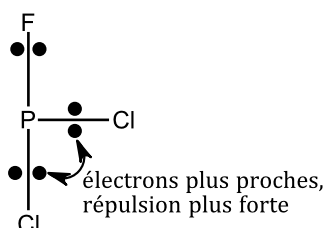
Comme tous les angles $\widehat{\text{FPCl}}$ ont une mesure légèrement inférieure à 90° , on en déduit que le doublet $\text{P} - \text{Cl}$ axial opposé repousse davantage les liaisons $\text{P} - \text{Cl}$ équatoriales que la liaison $\text{P} - \text{F}$:

Un doublet $\text{F} - \text{P}$ est moins répulsif qu'un doublet $\text{Cl} - \text{P}$.

Le fluor est situé au-dessus du chlore dans la classification périodique, et le chlore est à droite du phosphore, d'où l'ordre d'électronégativité :

$$\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{P})$$

Ainsi, les liaisons $\text{F} - \text{P}$ et $\text{Cl} - \text{P}$ sont polarisées, les électrons étant davantage attirés par l'halogène. Cet effet est surtout marqué avec le fluor : le doublet $\text{P} - \text{F}$, fortement attiré par l'atome F, est ainsi « éloigné » de l'atome central P. Ce sont donc les répulsions entre les doublets $\text{P} - \text{Cl}$ qui se trouvent être les plus fortes :



5) Par rapport à la question 2, la norme de $\vec{\mu}_1$ est supérieure à celle de $\vec{\mu}_2$ car F est plus électronégatif que Cl. Donc $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ n'est plus nulle.

$\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5$ n'est plus rigoureusement nulle à cause de la déformation mais on peut considérer que les atomes Cl équatoriaux sont toujours quasiment coplanaires donc $\vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5$ est négligeable par rapport à $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \approx \vec{\mu}_{\text{tot}}$:

