



Année scolaire
2014/2015

Classe de PCSI 7

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : interdit

Rappel : 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 un 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 est 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).
- 4) Dans certaines classifications périodiques se trouve un sixième élément pnictogène, l'ununpentium, situé juste sous le bismuth. Déterminer le numéro atomique de cet élément.

Pourquoi cet élément est-il absent de la plupart des classifications périodiques et pourquoi quasiment aucune donnée n'est-elle disponible sur lui dans la littérature chimique ?

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.

- 5) Rappeler les propriétés générales d'un métal. Où se situe la frontière entre métaux et non-métaux dans la colonne des pnictogènes ?
- 6) Dans un rectangle de 6 lignes × 18 colonnes, schématiser la classification périodique des éléments en faisant apparaître les deux blocs principaux et le bloc *d*. On ne fera pas figurer le bloc *f*.
- 7) Placer approximativement la frontière entre métaux et non-métaux sur votre schéma.
- 8) À partir des nombres quantiques appropriés et de la règle de Pauli que l'on énoncera, expliquer pourquoi le bloc *d* comporte 10 colonnes.
- 9) 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

- 1) Rappeler comment varie l'électronégativité dans une ligne et dans une colonne du tableau périodique. Localiser l'oxygène dans le tableau périodique des éléments et en déduire s'il est plus ou moins électronégatif que le phosphore.

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.

Dans la fiche toxicologique sur le phosphore blanc, on trouve les pictogrammes et les phrases de danger suivantes :



H250 : S'enflamme spontanément au contact de l'air

H300 : Mortel en cas d'ingestion

H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires

H330 : Mortel par inhalation

H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques

- 2) Proposer un mode opératoire détaillé pour mener la combustion du phosphore blanc au laboratoire dans des conditions de sécurité optimales.

Indications : Le phosphore blanc se présente sous forme de bâtonnets blancs, conservés au laboratoire dans des flacons remplis d'eau.

La phrase H250 concerne surtout les poussières de phosphore. Pour enflammer un morceau de phosphore, on approche généralement une tige métallique chauffée au rouge.

- 3) Écrire l'équation de la réaction de combustion du phosphore (préciser en indice l'état physique des espèces chimiques).
- 4) 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-} .

- 5) Écrire l'ion phosphate avec la méthode de Lewis, sachant que les quatre liaisons PO y ont rigoureusement la même longueur.

- 6) Déterminer la géométrie de cet ion en utilisant la méthode VSEPR.
- 7) 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.
- 8) L'acide phosphorique est extrêmement soluble dans l'eau. Expliquer pourquoi.
- 9) 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) Autres corps composés contenant du phosphore

Les minerais de phosphore

À l'état naturel, l'élément phosphore se trouve essentiellement sous forme de phosphates dans des roches telles que la fluoroapatite $Ca_x(PO_4)F$.

Comme indiqué dans la partie précédente, l'ion phosphate est l'ion PO_4^{3-} .

- 1) À quelle famille d'éléments appartient l'élément fluor ? Sous quelle forme se trouve-t-il dans la fluoroapatite ?
- 2) Le calcium a pour numéro atomique $Z = 20$. En déduire sa configuration électronique et ses coordonnées dans la classification périodique.
- 3) Déterminer la valeur de x dans la formule de la fluoroapatite $Ca_x(PO_4)F$.
- 4) Le calcium n'existe pas dans la nature à l'état de corps simple. Justifier en écrivant les réactions qu'il donnerait :
 - par combustion avec le dioxygène de l'air ;
 - par réaction avec le diazote de l'air ;
 - au contact d'eau.
 Quelle propriété chimique du calcium ces réactions illustrent-elles ?

La phosphine

La phosphine est le nom commun de l'hydruure de phosphore, de formule PH_3 . Il s'agit d'un gaz incolore, légèrement plus dense que l'air, très toxique et extrêmement inflammable. Son point d'ébullition est de $-88^\circ C$ à 1 atm.

- 5) Donner la géométrie de la phosphine prévue par la méthode VSEPR.
- 6) Les angles expérimentaux \widehat{HPH} mesurent $93,5^\circ$. Commenter.
- 7) L'ammoniac, de formule NH_3 est l'équivalent azoté de la phosphine. Sa température d'ébullition sous 1 atm est de $-33^\circ C$. Recenser toutes les forces intermoléculaires qui s'exercent dans le corps pur ammoniac liquide. Comparer l'intensité de chacune avec celles qui s'exercent dans le corps pur phosphine, et interpréter la différence de température d'ébullition entre ces deux corps.

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.

- 8) Déterminer la géométrie du pentachlorure de phosphore et dessiner soigneusement cette molécule en indiquant précisément la valeur des angles.
- 9) 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 .

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