

À propos de quelques composés du phosphore

1^{ère} partie :
L'élément simple

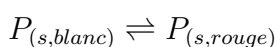
1.1

1.1.1 ${}_{15}P$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

1.1.2 ligne : 3 et colonne 15 ; bloc p

1.2

1.2.1 soit l'équilibre à 25°C :



on a : $A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q$, or $Q = 1$, soit :

$$A = -\Delta_r G^\circ(298 K) = +17.56 \cdot 10^3 + 298 (22.8 - 41.1) > 0$$

donc : $P_{(s,rouge)}$ est plus stable

$P_{(s,blanc)}$ sera stable si : $A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q < 0$, or $Q = 1$, donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ > 0$
d'après les données (valables pour toute température), il vient :

$$T > T_i = 956 K$$

1.2.2 forme tétraèdre (stable) et cyclique (instable) :



1.2.3 $v = (n+a) - (r + \varphi + q) = (2+2) - (1+2+0) = 1$, car $\sum \nu_{gaz} = 1$, le système est monovariant :
 $p = f(T)$

1.2.4 d'après les données $\Delta_r G^\circ_1 = 129 \cdot 10^3 - 188.7 T$ en $J.mol^{-1}$

1.2.5 la constante d'équilibre s'écrit $K = \frac{p_{P^\circ}(T)}{p} = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ_1}{RT}$, soit :

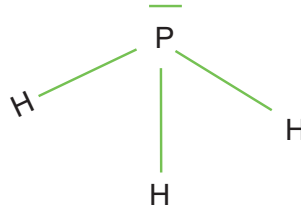
$$p_P(T) = p^\circ \exp\left(22.3 - \frac{15.5 \cdot 10^3}{T}\right)$$

1.2.6 $T_1 = 684 K$

2^{ème} partie :
La phosphine

2.1 Structure de la molécule

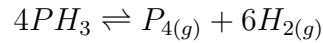
2.1.1 :



2.1.2 PH_3 est de formule AB_3E : pyramide à base triangulaire ou tétraèdre irrégulier

2.2 Étude cinétique de la décomposition thermique

2.2.1



2.2.2 on a :

	$4PH_3(g) \rightleftharpoons P_{4(g)} + 6H_{2(g)}$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	n_0	0	0	n_0
$t > 0$	$n_0(1 - 4x)$	n_0x	$6n_0x$	$n_0(1 + 3x)$

donc :

$$p(t) = n_0(1 + 3x) \frac{RT}{V}$$

et

$$[PH_3] = \frac{n_0(1 - 4x)}{V}$$

la loi cinétique d'ordre 1 :

$$\frac{1}{4} \frac{d[PH_3]}{dt} = -k[PH_3] \Rightarrow [PH_3](t) = [PH_3](0) \exp -4kt \Rightarrow x(t) = \frac{1}{4}(1 - \exp -4kt)$$

soit :

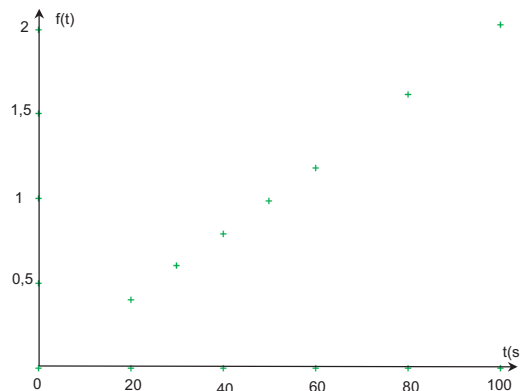
$$p(t) = \frac{n_0RT}{V} \left[\frac{7}{4} - \frac{3}{4} \exp -4kt \right] = \frac{7p_0}{4} - \frac{3p_0}{4} \exp -4kt$$

d'où : $A = \frac{7p_0}{4}$, $B = \frac{3p_0}{4}$ et $C = 4k$

2.2.3 $p_\infty = \frac{7p_0}{4}$ donc $p_0 = 0.658 \text{ bar}$

2.2.4 théoriquement :

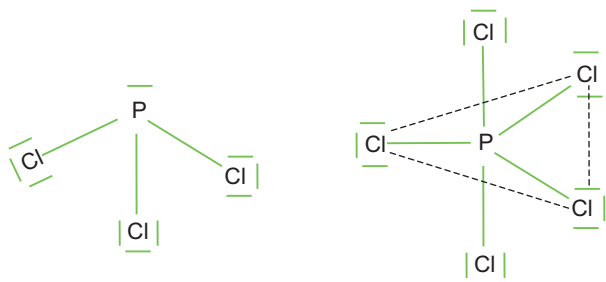
$$\ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p(t)} = 4kt$$



la loi est bien vérifiée et $k = \frac{\text{pente}}{4} = 5.05 \text{ s}^{-1}$

4^{ème} partie :
Les chlorures de phosphore

3.1 :



PCl_3 : tétraèdre irrégulier, PCl_5 : bipyramide à base triangulaire

3.2 on a :

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	n_0	0	0	n_0
$t = t_{eq}$	$n_0(1-x)$	n_0x	n_0x	$n_0(1+x)$

$$\text{or : } d := \frac{M_{mélange}}{29} = \frac{n_0(1-x)(M_P+5M_{Cl})+n_0x(M_P+3M_{Cl})+n_0x(2M_{Cl})}{n_0(1+x)} \quad \frac{1}{29}$$

$$\text{soit : } d = \frac{M_{PCl_5}}{29(1+x)} \Rightarrow x = \frac{M_{PCl_5}}{29d} - 1 = 0.50$$

finalemtent :

$$K = \frac{\left(\frac{n_0x}{n_0(1+x)} \frac{p}{p^\circ}\right)^2}{\frac{n_0(1-x)}{n_0(1+x)} \frac{p}{p^\circ}} = \frac{x^2}{1-x^2} \frac{p}{p^\circ}$$

$$\text{A.N : } p = p^\circ = 1\text{bar}, K = 0.326$$

3.3 la composition du mélange obtenu à l'équilibre, $T = 600^\circ C$ donc même valeur de K , sous la pression $p = 5\text{bar}$:

$$x' = \sqrt{\frac{K}{K + \frac{p}{p^\circ}}} = 0.25$$

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$			$n_{tot}(gaz)$
$t = 0$	n_0	0	0	n_0
$t = t_{eq}$	$0.75n_0$	$0.25n_0$	$0.25n_0$	$1.25n_0$
fraction molaire	60%	20%	20%	

on a : $x' < x$ l'équilibre se déplace dans le sens indirect car $P \nearrow$: sens de diminution des gaz

3.4 $\Delta_r H^\circ_2(T) = 87.9 \cdot 10^3 J \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r S^\circ_2(T) = 170.2 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ constantes d'après les données

$$3.5 \ln K_2 = -\frac{\Delta_r G^\circ_2}{RT} = -10.57 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T} + 80.5$$

3.6 le taux de dissociation de PCl_5 est égale à :

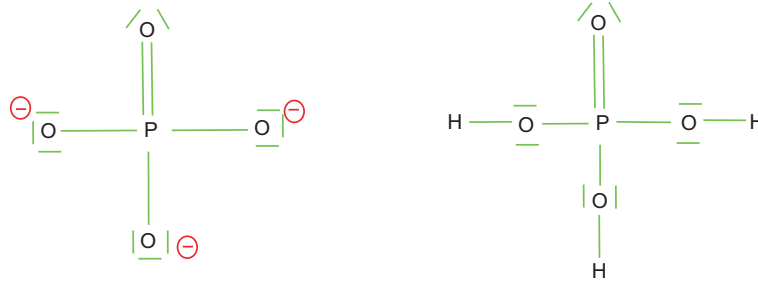
$$x = \frac{qté \text{ dissociée}}{qté \text{ initiale}} = 0.25$$

$$\text{on a : } K_2(T_d) = \frac{x^2}{1-x^2} \frac{p}{p^\circ} = 66.6 \cdot 10^{-3}$$

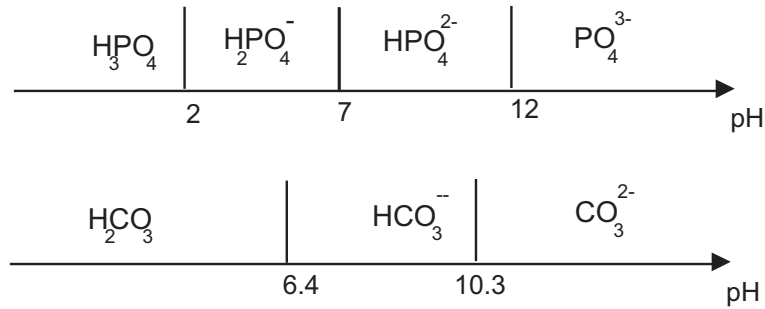
soit, d'après 3.5 : $T_d = 456 K$

3^{ème} partie :
L'acide phosphorique

4.1 :



4.2 :



4.3 les trois acidités de H_3PO_4 :

$$K_{a,1} = \frac{[H_2PO_4^-]h}{[H_3PO_4]} \quad ; \quad K_{a,2} = \frac{[HPO_4^{2-}]h}{[H_2PO_4^-]} \quad ; \quad K_{a,3} = \frac{[PO_4^{3-}]h}{[HPO_4^{2-}]}$$

la conservation de la matière s'écrit :

$$\frac{c_{a,1}v_a}{v_a + v_b} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

en remplaçant :

$$\alpha_1 = \frac{[H_3PO_4]}{c_{a,1}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{h^2} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{h^3}}$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c_{a,1}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b} \times \frac{K_{a,1}}{h}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{h^2} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{h^3}}$$

$$\alpha_3 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{c_{a,1}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b} \times \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{h^2}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{h^2} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{h^3}}$$

$$\alpha_4 = \frac{[PO_4^{3-}]}{c_{a,1}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b} \times \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{h^3}}{1 + \frac{K_{a,1}}{h} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{h^2} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}K_{a,3}}{h^3}}$$

de même pour le diacide H_2CO_3 :

$$K'_{a,1} = \frac{[HCO_3^-]h}{[H_2CO_3]} \quad ; \quad K'_{a,2} = \frac{[CO_3^{2-}]h}{[HCO_3^-]}$$

la conservation de la matière s'écrit :

$$\frac{c_{a,2}v_a}{v_a + v_b} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

en remplaçant :

$$\alpha'_1 = \frac{[H_2CO_3]}{c_{a,2}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b}}{1 + \frac{K'_{a,1}}{h} + \frac{K'_{a,1}K'_{a,2}}{h^2}}$$

$$\alpha'_2 = \frac{[HCO_3^-]}{c_{a,2}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b} \times \frac{K'_{a,1}}{h}}{1 + \frac{K'_{a,1}}{h} + \frac{K'_{a,1}K'_{a,2}}{h^2}}$$

$$\alpha'_3 = \frac{[CO_3^{2-}]}{c_{a,2}} = \frac{\frac{v_a}{v_a+v_b} \times \frac{K'_{a,1}K'_{a,2}}{h^2}}{1 + \frac{K'_{a,1}}{h} + \frac{K'_{a,1}K'_{a,2}}{h^2}}$$

4.4 l'électroneutralité de la solution :

$$h + [Na^+] = \frac{K_e}{h} + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

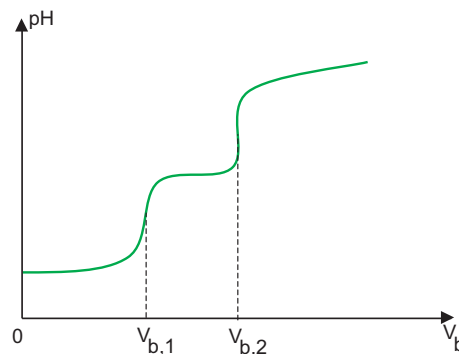
soit :

$$h + \frac{c_b v_b}{v_a + v_b} = \frac{K_e}{h} + c_{a,2}(\alpha'_2(h) + 2\alpha'_3(h)) + c_{a,1}(\alpha_2(h) + 2\alpha_3(h) + 3\alpha_4(h))$$

qui est une équation de la seule inconnue h .

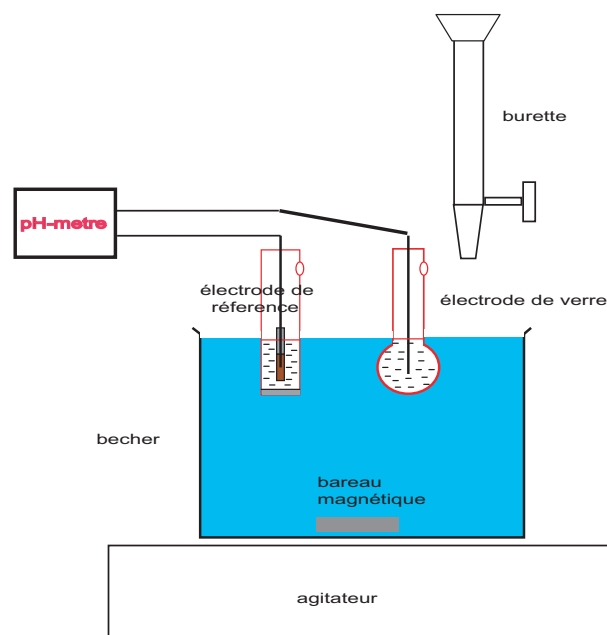
4.5 pour $v_b \in [0, 10]$ mL la seule espèce qui diminue est H_3PO_4 et pour $v_b \in [10, 20]$ mL les deux espèces qui diminuent sont H_2CO_3 et $H_2PO_4^-$

Rq : le dosage de l'espèce HCO_3^- est pratiquement confondue à $v_b = 20$ mL



4.6 Application

4.6.1 :



4.6.2 première équivalence (dosage de H_3PO_4) :

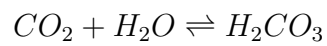
$$c_{a,1}v_a = c_b v_{b,1} \Rightarrow c_{a,1} = \frac{c_b v_{b,1}}{v_a}$$

deuxième équivalence (dosage simultané $H_2PO_4^-$ et H_2CO_3) :

$$c_{a,1}v_a + c_{a,2}v_a = c_b(v_{b,2} - v_{b,1}) \Rightarrow c_{a,2} = \frac{c_b(v_{b,2} - v_{b,1})}{v_a} - c_{a,1}$$

4.6.3 $c_b = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ A.N : $c_{a,1} = 0.123 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_{a,2} = 0.082 \text{ mol.L}^{-1}$

4.6.4 ceci s'explique par l'existence du CO_2 dissout dans la boisson selon :



fin du corrigé