

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.  
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L' AERONAUTIQUE ET DE L' ESPACE,  
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,  
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,  
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.  
ECOLE POLYTECHNIQUE ( Filière TSI ).

CONCOURS D' ADMISSION 2007

**EPREUVE DE CHIMIE**

**Filière : MP**

**Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes**

**L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit**

**Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.**

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

**CHIMIE 2007- MP**

Cet énoncé comporte 5 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé,  
il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des  
initiatives qu'il est amené à prendre.

**DÉBUT DE L'ÉNONCÉ**

**Quelques exemples de la chimie du phosphore.**

*La tradition veut que cet élément ait été découvert par Hennig Brandt à Hambourg (Allemagne) en 1669. Mais de multiples indications laissent entendre qu'il était déjà connu et utilisé dès le XIIème siècle par l'alchimiste arabe Alchid Bechil. Le nom qui lui a été donné vient du grec phosphoros, « qui amène, ou porte, la lumière ».*

*Le phosphore solide existe sous de nombreuses variétés allotropiques. Le phosphore blanc ( $P_4$ ) est mou, très toxique et très inflammable à l'air : il s'enflamme dès  $34^\circ\text{C}$ . On peut cependant le conserver dans l'eau. Le phosphore rouge se présente sous forme de poudre et est généralement ininflammable. Aucune de ces deux formes ne réagit avec l'eau ou avec les acides dilués. Cependant, en présence de composés alcalins, il est possible d'obtenir des phosphines gazeuses. Les usages principaux du phosphore concernent les engrais, les insecticides, les détergents, ou les traitements métalliques.*

Le numéro atomique de l'élément phosphore est :  $Z = 15$ . Sa masse molaire est de  $30,97 \text{ g/mol}$ .

**Partie A : Structure.**

- Après avoir rappelé les règles permettant de l'obtenir, indiquer la configuration électronique dans l'état fondamental de l'élément phosphore.
- On rappelle que l'énergie d'ionisation atomique correspond à l'énergie requise pour éjecter un électron d'un atome à l'infini. Les énergies d'ionisation successives de l'atome de phosphore,  $E_i$ , sont indiquées dans la table suivante :

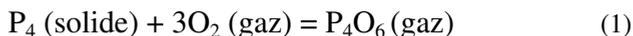
i	1	2	3	4	5	6	7
$E_i$ (eV)	10,5	19,8	30,2	51,5	65,1	220,7	263,9

Commenter ces valeurs et en particulier le saut existant entre  $i=5$  et  $i=6$ .

- Ecrire une structure de Lewis pour les composés phosphorés suivants :  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- En vous appuyant sur la théorie VSEPR, proposer une structure tridimensionnelle pour chacun des composés précédents.
- L'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide faible dont les acidités successives sont caractérisées par les  $\text{p}K_a$  suivants : 2,0, 7,2 et 12. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques en fonction du pH.
- Ecrire deux structures isomères envisageables, et raisonnables, pour l'acide phosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .
- L'acide phosphoreux  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ne présente expérimentalement que deux acidités, faibles ( $\text{p}K_a = 1,8$  et  $6,1$ ). En déduire la représentation de Lewis correcte de cet acide.
- Donner le nombre d'oxydation du phosphore dans les composés suivants :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ . On considérera le phosphore plus électronégatif que l'hydrogène dans ces espèces.
- Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_3^-$ . On donne  $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_3^-) = -0,32$  V et  $RT \ln(10)/F = 0,06$  V à 298 K

**Partie B : Thermochimie et thermodynamique chimique.**Partie B1 : enthalpie de combustion de P<sub>4</sub>

Le phosphore blanc P<sub>4</sub> se consume à l'air selon la réaction (1):



On admet que l'entité P<sub>4</sub> se trouve sous la forme d'un tétraèdre. On admet également que l'entité P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> dérive de la structure de P<sub>4</sub> par l'insertion d'un atome d'oxygène sur chaque arête du tétraèdre.

**10-** Représenter l'entité P<sub>4</sub>. Combien contient-elle de liaisons phosphore-phosphore ? Que valent les angles entre ces liaisons ? Commenter ce dernier résultat.

**11-** Représenter l'entité P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Combien contient-elle de liaisons phosphore-oxygène ?

**12-** On définit l'enthalpie standard de dissociation d'une liaison A-B comme étant l'enthalpie standard de la réaction : (A-B)<sub>gaz</sub> = A<sub>gaz</sub> + B<sub>gaz</sub>, A et B représentant des atomes ou des groupes d'atomes. Connaissant les valeurs moyennes d'enthalpies standard de dissociation des liaisons, on peut calculer l'enthalpie standard d'une réaction en dissociant les molécules de réactifs en atomes dans une première étape puis en formant à partir de ces atomes les liaisons des molécules de produits dans une seconde étape.

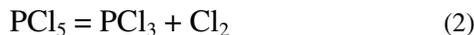
Le tableau suivant contient les enthalpies standard de dissociation de liaison P-P, O=O et P-O exprimées en kJ/mol :

Liaison	Enthalpie
P-P	200
P-O	334
O=O	497

En déduire une estimation de l'enthalpie Δ<sub>r</sub>H° associée à la réaction (1) précédente. On négligera l'enthalpie de sublimation de P<sub>4</sub> dans l'application numérique.

Partie B2 : décomposition thermique de PCl<sub>5</sub>

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction (2) suivante :



Tous les composés sont ici gazeux et supposés parfaits. On notera K<sub>p</sub> la constante de cet équilibre, qui vaut 1,85 à la température de 525 K. On notera P° la pression standard.

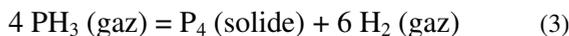
- 13-** Cas n°1. On met dans une enceinte, initialement vide, à  $T = 525 \text{ K}$  maintenue constante, 1 mole de  $\text{PCl}_5$  sous la pression totale maintenue constante  $P_{\text{tot}}=2 \text{ bar}$ . Déterminer l'équation donnant l'avancement  $\xi$  de la réaction (2) à l'équilibre sous la forme  $K_p=f_1(\xi)$
- 14-** Cas n°2. Dans une enceinte initialement vide maintenue à  $525 \text{ K}$ , on place une mole de  $\text{PCl}_5$ . Le volume de l'enceinte est constant et tel qu'avant toute réaction on a :  $P_{\text{tot}}(0) = 2 \text{ bars}$ . Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (2) une fois l'équilibre atteint sous la forme  $K_p=f_2(\xi)$ . Exprimer la pression finale  $P_{\text{tot}}(\xi)$  du système en fonction de cet avancement.
- 15-** Cas n°3. On met dans une enceinte initialement vide maintenue à  $525 \text{ K}$ , 1 mole de  $\text{PCl}_5$  et 1 mole d'argon, gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant  $P_{\text{tot}} = 2 \text{ bar}$ . Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (2) à l'équilibre sous la forme  $K_p=f_3(\xi)$ .
- 16-** Le tableau suivant regroupe les résultats numériques, avancements ( $\xi$ ) et pressions à l'équilibre (en bar), correspondants aux 3 cas précédents :

Cas	$P_{\text{éq.}}$	$\xi$
1	2,00	0,693
2	3,21	0,605
3	2,00	0,769

En comparant les fonctions  $f_2(\xi)$  et  $f_3(\xi)$  à  $f_1(\xi)$ , justifier la valeur plus faible de l'avancement à l'équilibre dans le cas 2 par rapport au cas 1, et sa valeur plus forte dans le cas 3 par rapport au cas 1. Donner une interprétation physique à ces évolutions.

### Partie C : Cinétique.

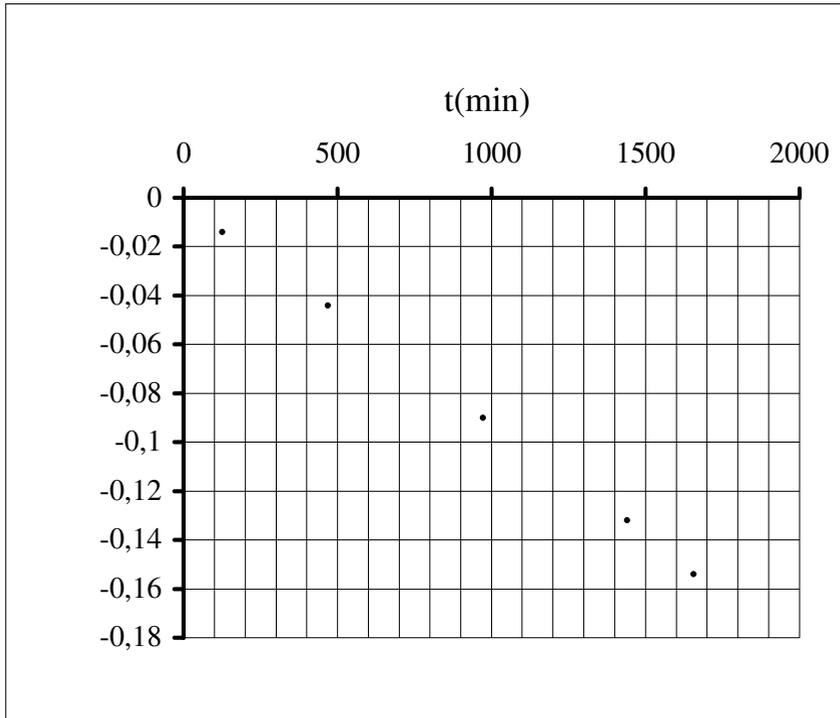
La décomposition de l'hydruure de phosphore  $\text{PH}_3$  (gazeux) en phosphore solide procède selon l'équation :



En vue d'étudier la cinétique de cette réaction (3), on introduit au temps  $t=0$  une quantité connue de  $\text{PH}_3$  dans une enceinte initialement vide de volume et de température constants. On mesure alors la pression totale  $P(t)$  en fonction du temps. On notera  $p(t)$  la pression partielle en  $\text{PH}_3$  à l'instant  $t$ . Tous les gaz sont supposés parfaits.

- 17-** Montrer que l'on a à chaque instant :  $p(t) = 3 P(0) - 2 P(t)$ .
- 18-** Etablir la relation liant  $P(0)$ ,  $p(t)$  et  $t$  en faisant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre.

Une série de mesures de  $P(t)$  avec  $P(0) = 933$  millibars donne les résultats suivants :



**19-** Déterminer la constante de vitesse associée à la réaction (3).

**20-** Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale de  $\text{PH}_3$  se trouve réduite de moitié. On prendra :  $\ln 2 = 0,7$ .

**21-** Quelle est alors la pression à l'intérieur de l'enceinte ?

**FIN DE L'ÉNONCÉ**