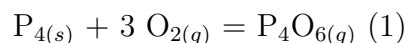


I) Le phosphore

Enthalpie de combustion de P_4

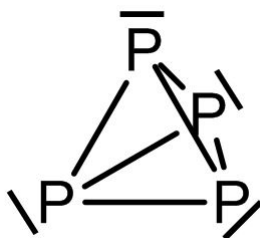
Le phosphore blanc P_4 se consume à l'air selon la réaction (1) :



On admet que l'entité P_4 se trouve sous la forme d'un tétraèdre. On admet également que l'entité P_4O_6 dérive de la structure de P_4 par l'insertion d'un atome d'oxygène sur chaque arête du tétraèdre.

1. Représenter l'entité P_4 . Combien contient-elle de liaisons phosphore-phosphore ?

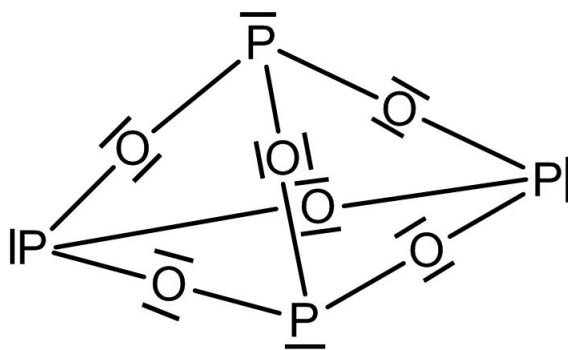
Solution:



Elle contient 6 liaisons P-P.

2. Représenter l'entité P_4O_6 . Combien contient-elle de liaisons phosphore-oxygène ?

Solution:



Elle contient 12 liaisons P-O.

3. Le tableau suivant contient les enthalpies standard de dissociation de liaison ($\Delta_{diss}H^\circ$) P-P, O=O et P-O exprimées en kJ/mol :

Liaison	$\Delta_{diss}H^\circ$
P-P	200
P-O	334
O=O	497

En déduire une estimation de l'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ associée à la réaction (1) précédente. On négligera l'enthalpie de sublimation de P_4 dans l'application numérique.

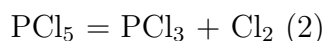
Solution: Pour la réaction, on casse 6 liaisons P-P, 3 liaisons O=O et on crée 12 liaisons P-O. On a ainsi :

$$\Delta_r H^\circ = 6 \cdot \Delta_{diss} H^\circ(P-P) + 3 \cdot \Delta_{diss} H^\circ(O=O) - 12 \cdot \Delta_{diss} H^\circ(P-O).$$

L'application numérique donne : $\Delta_r H^\circ = -1317$ kJ/mol.

Décomposition thermique de PCl_5

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



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

4. **Cas 1.** On met dans une enceinte, initialement vide, à $T = 525$ K maintenue constante, 1 mole de PCl_5 sous la pression totale maintenue constante $P_{tot} = 2$ bar. Déterminer l'équation donnant l'avancement ξ de la réaction (2) à l'équilibre sous la forme $K^\circ = f_1(\xi)$.

Solution: Le tableau d'avancement est :

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
$t = 0$	1	0	0
t	$1 - \xi$	ξ	ξ

La quantité de matière de gaz à l'instant t vaut : $n_{tot} = 1 + \xi$.

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{P_{Cl_2} \cdot P_{PCl_3}}{P_{PCl_5} \cdot P^\circ} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi) \cdot (1 + \xi)} \cdot \frac{P_{tot}}{P^\circ} = \frac{2 \cdot \xi^2}{1 - \xi^2}.$$

5. **Cas 2.** Dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, on place une mole de PCl_5 . Le volume de l'enceinte est constant et tel qu'avant toute réaction on a : $P_{tot}(0) = 2$ bars. Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (2) une fois l'équilibre atteint sous la forme $K^o = f_2(\xi)$. Exprimer la pression finale $P_{tot}(\xi)$ du système en fonction de cet avancement.

Solution:

la volume de l'enceinte vaut à $t = 0$: $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,8, 314,525}{2 \cdot 10^5} = 0,022 \text{ m}^3$.

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5} \cdot P^o} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi) \cdot n_{tot}} \cdot \frac{P_{tot}}{P^o} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi)} \cdot \frac{R \cdot T}{V \cdot P^o} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot \xi^2}{(1 - \xi)}$$

La pression finale s'exprime :

$$P_{tot} = \frac{K^o \cdot (1 - \xi^2) \cdot P^o}{\xi^2}$$

6. **Cas 3.** On met dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, 1 mole de PCl_5 et 1 mole d'argon, gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant $P_{tot} = 2$ bar. Déterminer l'équation donnant l'avancement de la réaction (2) à l'équilibre sous la forme $K^o = f_3(\xi)$.

Solution: La quantité de matière de gaz à l'instant t vaut : $n_{tot} = 2 + \xi$.

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^o = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5} \cdot P^o} = \frac{\xi^2}{(1 - \xi) \cdot (2 + \xi)} \cdot \frac{P_{tot}}{P^o} = \frac{2 \cdot \xi^2}{(1 - \xi) \cdot (2 + \xi)}$$

7. Le tableau suivant regroupe les résultats numériques, avancements (ξ en mol) et pressions à l'équilibre (en bar), correspondants aux 3 cas précédents :

Cas	P_{eq}	ξ
1	2,00	0,693
2	2,05	0,003
3	2,00	0,769

Justifier la valeur plus faible de l'avancement à l'équilibre dans le cas 2.

Solution: Dans le cas 2, la pression initiale est de 2 bars et composée de PCl_5 exclusivement. La pression finale ayant peu évolué, on en déduit que la réaction n'a pas formée beaucoup de produits.