

Le Phosphore

Cours

Chimie Minérale Descriptive

Saliha Guermouche - Chérifa Rabia

Editions Al-Djazair

Pr. Saliha Guermouche
USTHB

Pr. Chérifa Rabia
USTHB

Le Phosphore

Chimie Minérale Descriptive

Cours

Editions Al-Djazair

SOMMAIRE

Chapitre VII : Le phosphore

I.Introduction

II. Caractéristiques

III. Composés chimiques

IV. Propriétés acido-basiques et redox

IV. 1 Propriétés acido-basiques

IV.2 Propriétés redox

V. Applications

VI. Production

Le phosphore

I. Introduction

Le phosphore a été découvert par Brandt (1669). Le nom phosphore dérive du mot grec *phosphoros*, qui signifie "porteur de lumière". Le phosphore blanc, s'oxyde à l'air sous forme de HPO et P_2O_2 , en émettant de la lumière dans l'obscurité.

Le phosphore se trouve dans les gisements sous forme de phosphates et fluorophosphates d'aluminium, fer, manganèse, terres rares, uranifères ou plomb et, particulièrement sous forme de phosphates de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ et fluorapatites, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

Le phosphore fait partie des trois éléments fondamentaux au développement des végétaux avec l'azote et le potassium.

L'isotope ^{31}P est le plus stable. Il existe 23 isotopes radioactifs, de ^{24}P à ^{30}P et de ^{32}P à ^{46}P .

II. Caractéristiques

Le phosphore (P) est un élément chimique de la famille des pnictogènes constituant le sous-groupe VA (ou le 15^{ème} groupe) de la classification périodique. Sa configuration électronique externe est $3s^2 3p^3$. Dans les conditions normales de température et de pression, le phosphore est un solide qui se trouve sous plusieurs variétés allotropiques, phosphore rouge, noir et blanc.

- Le phosphore blanc

Le phosphore blanc est constitué de molécules tétraédriques P_4 associées par des liaisons de type Van der Waals. La distance P-P est de 2,21 Å. Il est toxique et s'oxyde lentement à l'air à température ambiante. Il se conserve en milieu aqueux. Le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge sous l'effet de la lumière. Il est légèrement malléable et sa structure est quadratique.

- Le phosphore rouge

Le phosphore rouge est la variété la plus stable. Il est constitué de molécules de longueur très grande et indéterminée, à titre d'exemple la formule P_{2000} lui est attribuée. Il n'est ni toxique ni facilement inflammable. Le phosphore rouge se transforme en phosphore blanc (gazeux) sous l'effet de la chaleur ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sa structure est quadratique.

- Le phosphore noir

Le phosphore noir a une structure similaire à celle du graphite avec des atomes arrangés en feuillets hexagonaux. Cette forme est stable aux températures élevées et fortes pressions. Il est conducteur de courant électrique.

Le tableau 1 présente certaines caractéristiques de l'atome de phosphore.

Tableau 1 : Caractéristiques de l'atome de phosphore

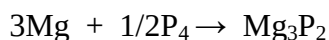
Numéro atomique	15
Masse atomique	30,973762
Rayon atomique (Å)	1,28
Rayon ionique (Å)	0,44 (pour P^{3+}), 0,38 (pour P^{5+})
Electronégativité de Pauling	2,2
Affinité électronique ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	72
Energie d'ionisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1011,8
Température de Fusion ($^{\circ}\text{C}$)	44 (blanc), 580 (rouge)
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	287 (blanc)
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,82 (blanc), 2,16 (rouge) 2,25 - 2,69 (noir)
Solubilité dans l'eau (mg/l)	3 (blanc), insoluble (rouge)

III. Composés chimiques

Le phosphore possède plusieurs degrés d'oxydation (de -III à V). Avec le degré d'oxydation -III, le phosphore peut se combiner avec l'hydrogène et avec certains métaux pour donner des phosphures et avec des degrés d'oxydation positifs, il se combine à l'oxygène et aux halogènes pour donner des oxydes et des halogénures respectivement.

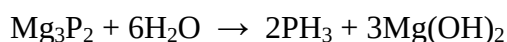
- Combinaison avec les métaux

Les phosphures se préparent par action directe du métal sur le phosphore, par chauffage. Les phosphures les plus connus sont: Na_3P , Mg_3P_2 , Zn_3P_2 , Ca_3P_2 .



- Combinaison avec l'hydrogène

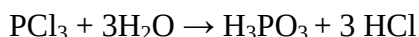
PH_3 est obtenu par hydrolyse d'un phosphure métallique selon la réaction suivante, contrairement à NH_3 qui est obtenu par action directe de l'hydrogène sur l'azote :



PH_3 a une structure analogue à celle de NH_3 . P est hybridé en sp^3 avec un angle de (HPH) de 93° , inférieur à celui de (HNN) dans NH_3 (107°). Les liaisons sont moins localisées, donc plus déformables.

- Combinaison avec les halogènes

Le phosphore conduit à deux types d'halogénures PX_3 et PX_5 . En milieu aqueux, PCl_3 conduit à H_3PO_3 :



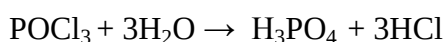
- Combinaison avec l'oxygène

Le phosphore forme avec l'oxygène et l'hydrogène des oxoacides (H_3PO_2 , H_3PO_3 et H_3PO_4) et avec l'oxygène, des oxydes (P_2O_3 , P_2O_5 et P_4O_{10}). P_2O_3 existe sous forme de molécules P_4O_6 , en présence d'eau, il y a formation de H_3PO_4 selon la réaction suivante :

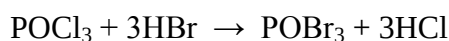


- Combinaison avec l'oxygène et les halogènes

Le phosphore se combine également au chlore et à l'oxygène pour donner le trichlorure de phosphore, ou oxychlorure de phosphore, POCl_3 . POCl_3 réagit sur l'eau pour donner les acides phosphorique et chlorhydrique selon la réaction suivante :



Avec de l'acide bromhydrique, POCl_3 donne du tribromure de phosphore, POBr_3 , et de l'acide chlorhydrique selon la réaction suivante :



IV. Propriétés acido-basiques et redox

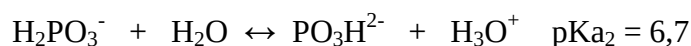
IV.1 Propriétés acido-basiques

- PH_3 n'a pratiquement pas de caractère acido-basique.
- L'acide phosphonique ou hypophosphoreux de formule H_3PO_2 , de densité 1,49, est un monoacide et non un triacide. Il y a deux hydrogène non ionisables qui sont directement liés à l'atome de phosphore $(\text{HO})\text{H}_2\text{P}=\text{O}$. L'équilibre de dissociation de H_3PO_2 en solution aqueuse est le suivant:



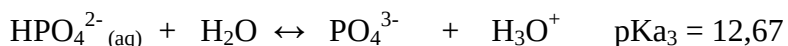
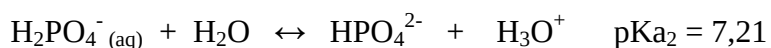
Le sel de sodium correspondant à l'acide H_3PO_2 est appelé hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2).

- L'acide phosphoreux ou orthophosphorique de formule H_3PO_3 , de densité 1,65, est un diacide et non un triacide. Il y a un hydrogène non ionisable qui est directement lié à l'atome de phosphore $(\text{HO})_2\text{HP}=\text{O}$. Les équilibres de dissociation de H_3PO_3 en solution aqueuse sont les suivants :



Les sels de sodium correspondant à l'acide H_3PO_3 sont appelés et hydrogénophosphite de sodium (NaH_2PO_3) et phosphite de sodium (Na_2HPO_3).

- L'acide phosphorique, H_3PO_4 , de densité 1,83; est un triacide. Les équilibres de dissociation de H_3PO_4 en solution aqueuse sont les suivants:

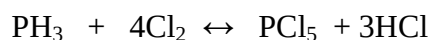
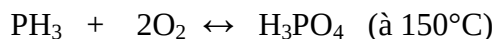
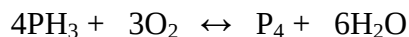


Les sels de sodium correspondant à l'acide H_3PO_4 sont appelés dihydrogénophosphate de sodium (NaH_2PO_4), hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) et phosphate de sodium (Na_3PO_4).

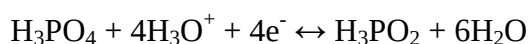
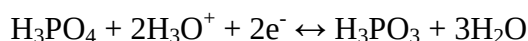
Avec l'ion phosphate, les sels M_3PO_4 (M: alcalin) sont solubles et les sels tels que $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$... sont peu solubles.

IV.2 Propriétés redox

- PH_3 a un pouvoir réducteur plus puissant que celui de l'ammoniac:



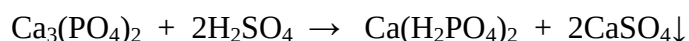
- H_3PO_4 est un oxydant en milieu acide et conduit à H_3PO_2 et H_3PO_3



V. Applications

Le phosphore a de multiples applications :

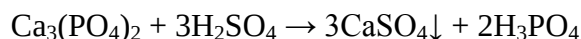
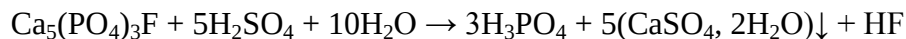
- dans l'allumette, c'est le phosphore rouge qui brule et le soufre a pour rôle de contrôler la combustion du phosphore (le soufre rend la combustion du phosphore plus lente). Après l'inflammation, le bois imbibé avec de paraffine brule lentement,
- le monohydrogénophosphate, CaHPO_4 ou dihydrogénophosphate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ est utilisé comme engrais. La réaction suivante est généralement utilisée pour la synthèse des engrais :



- l'acide phosphorique, H_3PO_4 est utilisé comme détartrant pour les appareils sanitaires et ménagers (cafetière électrique) et agent acidifiant dans les boissons gazeuses (additif alimentaire E 338). Il est également utilisé contre la corrosion des aciers. Le trempage des pièces métalliques dans cet acide permet d'obtenir une pellicule noire, fine, stable et poreuse qui est une excellente base dans l'accrochage des peintures anti-rouille.
- les phosphates de sodium ou de potassium sont utilisés comme additif stabilisant (E339, E340) dans des compositions alimentaires.
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ sont utilisés dans la pâte de dentifrice.

VI. Production

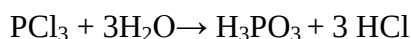
- L'acide phosphorique, H_3PO_4 , est généralement obtenu par attaque du fluorophosphate de calcium, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ou phosphate de calcium par l'acide sulfurique, H_2SO_4 . Le sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) précipite, l'acide phosphorique est récupéré après filtration.



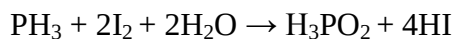
H_3PO_4 est également obtenu par hydrolyse de son anhydride P_4O_{10} :



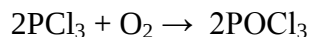
- L'acide phosphoreux, H_3PO_3 est obtenu par action de l'eau sur PCl_3 :



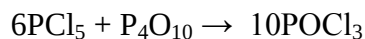
- L'acide phosphonique, H_3PO_2 est obtenu par action de l'iode I_2 sur PH_3 en milieu aqueux:



- Le trichlorure de phosphoryle, POCl_3 , peut être préparé par action :
de l'oxygène moléculaire sur le chlorure de phosphore (III) :



ou du pentoxyde du phosphore sur le chlorure de phosphore (V):



Titres du même auteur :

Chimie Minérale Descriptive :

- L'hydrogène ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les alcalins et les alcalino-terreux ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Les halogènes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'oxygène, l'ozone, et les peroxydes ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le soufre et l'acide sulfurique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- L'azote et l'acide nitrique ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013
- Le silicium ~ Editions Al-Djazair Octobre 2013

Copyright Editions El-Djazair — Octobre 2013
13, rue des frères Boulahdour
16000 Alger-Algérie

Cet ouvrage est soumis au copyright. Le présent ouvrage présent sur le site web et à son contenu appartient aux Editions El-Djazair.
Le présent site web et son contenu, que ce soit en tout ou en partie, ne peuvent être reproduits, publiés, affichés, téléchargés, modifiés, utilisés en vue de créer des œuvres dérivées ou reproduits ou transmis de toute autre façon par tout moyen électronique connu ou inconnu à la date des présentes sans l'autorisation écrite expresse des Editions El-Djazair
Les actes ci-dessus sont des infractions sanctionnées par le Code de la propriété intellectuelle Algérienne.