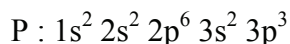


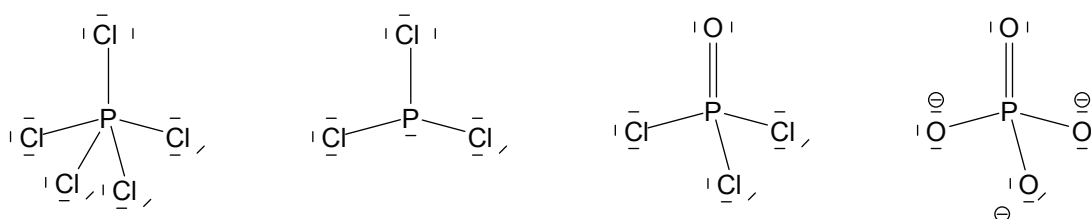
- 1 – Règle de Klechkowski : remplissage suivant (n+1) croissant, si égalité remplissage selon n croissant
Règle de Hund : en cas de dégénérescence, on remplit avec le maximum de spins parallèles
Principe de Pauli : un des nombres quantique doit être différent donc 2 électrons antiparallèles maximum dans la même OA



2 - Ei augmente car P perdant un électron à chaque fois, l'attraction noyau-électron augmente et donc il est plus difficile d'arracher un électron supplémentaire.

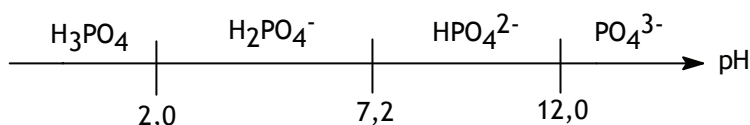
Le saut entre $i = 5$ et $i = 6$ s'explique par le changement de couche et on essaie d'arracher les électrons de cœur.

3 –

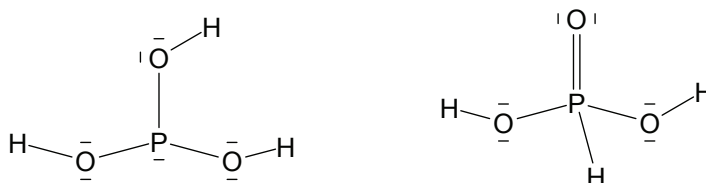


- 4 - Pour PCl_5 , le phosphore est au centre d'un pyramide à base triangulaire (AX_5)
Pour PCl_3 , le phosphore et les chlores sont au sommet d'une pyramide (AX_3E_1)
Pour $POCl_3$, le phosphore est au centre d'un pyramide formée par O et Cl ($AX_3X'_1$)
Pour PO_4^{3-} , le phosphore est au centre d'un pyramide formée par les O (AX_4)

5 -



6 –



7 – L'acide phosphoreux H_3PO_3 ne présente que 2 acidités donc c'est la deuxième représentation qui est la bonne.

8 – H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$: + V

H_3PO_3 et $H_2PO_3^-$: + III

9 – (1) $H_2PO_4^- + 2 H^+ + 2 e^- = H_2PO_3^- + H_2O$

$$E_1 = E^\circ_1 + 0,006/2 \log [H_2PO_4^-] \cdot [H^+]^2 / [H_2PO_3^-]$$

(2) $H_3PO_4 + H^+ + 2 e^- = H_2PO_3^- + H_2O$

$$E_2 = E^\circ_2 + 0,06/2 \log [H_3PO_4] \cdot [H^+] / [H_2PO_3^-]$$

(3) $H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$

$$K_{a1} = [H_2PO_4^-] \cdot [H^+] / [H_3PO_4]$$

$$(1) = (2) - (3) \quad \Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_3 \quad - 2F E^\circ_1 = -2F E^\circ_2 + RT \ln K_{a1}$$

$$E^\circ_1 = E^\circ_2 - 0,06/2 \log K_{a1} = - 0,26 \text{ V}$$

10 – 6 liaisons P-P, angle de 60° structure très tendue par rapport à la VSEPR.

11 – 12 liaisons P-O

12 – $P_{4,s} + 3 O_{2,g} = P_4O_{6,g}$ $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(P_4) + 6 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(P-P) + 3 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(O=O) - 12 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(P-O)$
en négligeant l'enthalpie de sublimation de P_4 on obtient $\Delta_r H^\circ = - 1317 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

13 – $K_p = \frac{P_{Cl_2} P_{PCl_3}}{P^{\circ} P_{PCl_5}}$ initialement 1 mol de PCl_5 donc on a à l'équilibre :

$$n(PCl_5) = 1 - \xi \quad n(PCl_3) = n(Cl_2) = \xi \quad n_{\text{total gaz}} = 1 + \xi$$

$$K_p = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \cdot \frac{P_{\text{tot}}}{P^{\circ}} = \frac{2\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} = f_1(\xi)$$

14 – $V = 1 \cdot RT/2 = (1+\xi)RT/P_{\text{tot}}$ d'où $P_{\text{tot}} = 2 \cdot (1+\xi)/1$

$$K_p = \frac{2\xi^2}{1(1-\xi)P^{\circ}} = f_2(\xi)$$

15 – idem question 13 avec $n_{\text{total gaz}} = 2 + \xi$

$$K_p = \frac{2\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)P^{\circ}} = f_3(\xi)$$

16 – Les fonctions f_1 , f_2 et f_3 sont croissantes on a donc un seul ξ qui vérifie $K_p = f_n(\xi)$

$$1 + \xi > 1 \text{ donc } f_1(\xi) < f_2(\xi) \quad 2 + \xi > 1 + \xi \text{ donc } f_3(\xi) < f_1(\xi)$$

à K_p fixé on a $\xi_2 < \xi_1 < \xi_3$

Interprétation physique : - entre cas 1 et cas 3 on a ajout d'un gaz inerte de manière isobare ce qui favorise l'avancement de la réaction dans le sens direct.

- entre le cas 1 et le cas 2 le fait d'être à volume constant tend à augmenter les pressions partielles et donc à diminuer l'avancement de la réaction.

17 – $n_{PH_3}(t) = n(0) - 4 \xi$ et $n_{\text{tot}}(t) = n(0) + 2 \xi$ donc $2 n_{\text{tot}}(t) = 3 n(0) - n_{PH_3}(t)$
d'où $p(t) = 3 P(0) - 2 P(t)$

18 - - $\frac{dp_{PH_3}(t)}{dt} = 4 k p_{PH_3}(t)$ donc $p_{PH_3}(t) = p(0)\exp(-4kt)$

19 - Graphiquement on a $k = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$

20 - $\exp(-4kt) = 0,5$ donc $t = 7,5 \cdot 10^3 \text{ min}$

21 - $p_{PH_3}(t) = p(0)/2$ donc $P(t) = 5/4 p(0)$ soit 1160 mbar