

Le phosphore

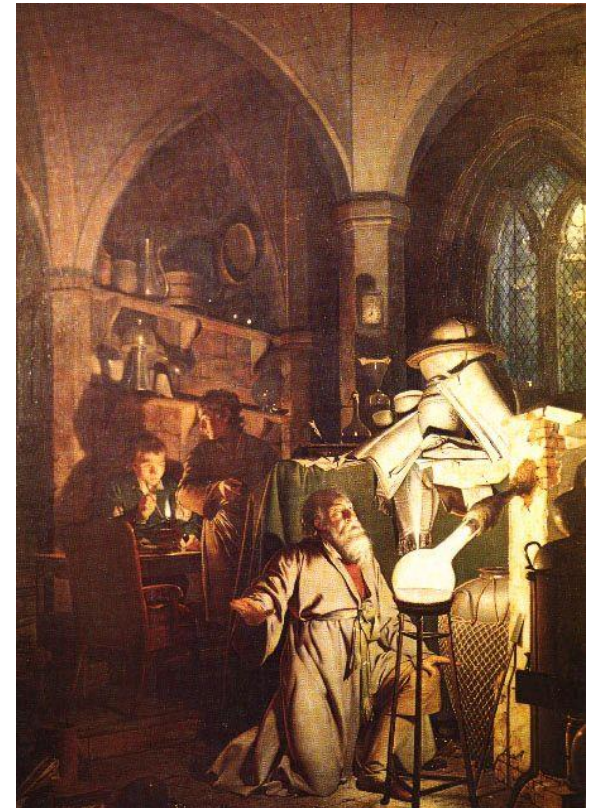
- Le phosphore existe sous plusieurs formes allotropiques différentes : blanc (ou jaune), rouge, violet et noir.
- Jamais à l'état élémentaire dans la nature, il est largement présent en combinaison avec des minéraux. Les roches phosphatées, qui contiennent le minéral apatite, un phosphate de calcium impur, sont une source importante pour cet élément.



Apatite
[Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl)]

La découverte du phosphore

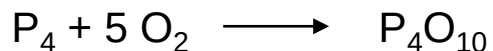
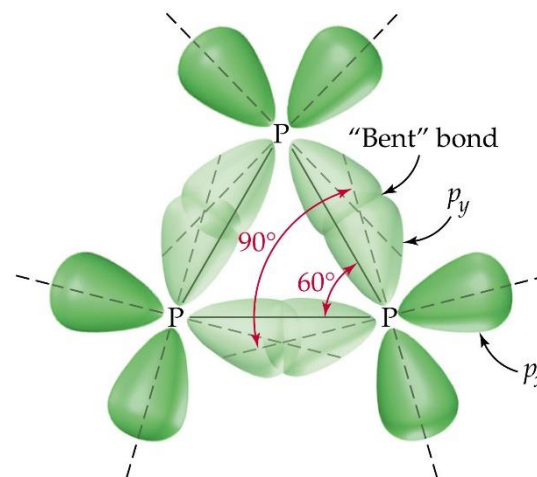
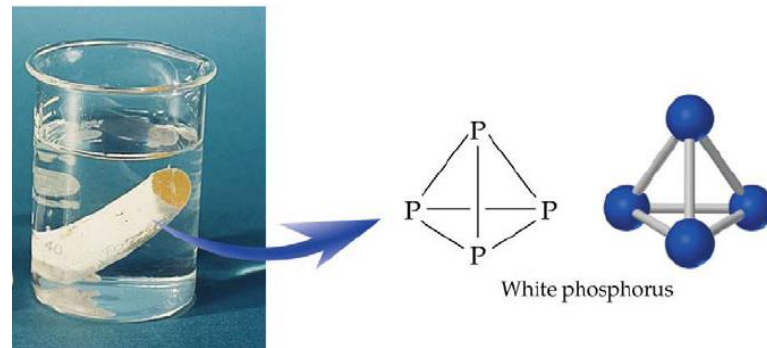
Le phosphore fut isolé pour la première fois en 1669 par Hennig Brand, un physicien et alchimiste allemand. Comme la plupart de ses congénères de l'époque, Brand essayait de fabriquer de l'or. Il laissa reposer de l'urine pendant des jours, la fit bouillir jusqu'à obtention d'une pâte qu'il porta à haute température en conduisant les vapeurs dans de l'eau où elles étaient censées se condenser... en or. À sa grande surprise et à son grand dam, il obtint à la place une substance blanche et cireuse qui brillait dans le noir. Brand avait découvert le phosphore. Le mot phosphore vient du grec et signifie 'porteur de lumière'. Heureusement, le phosphore s'obtient de nos jours principalement à partir de roches phosphatées.



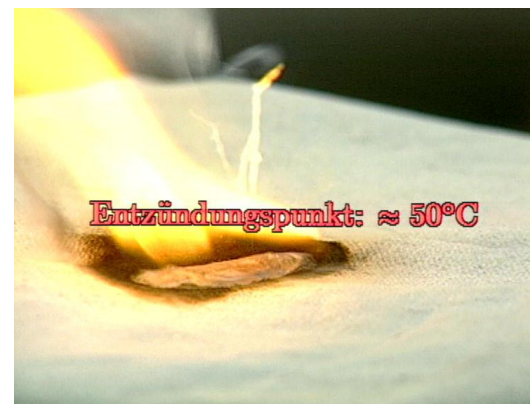
La découverte du phosphore par Hennig Brand en 1669 – toile de Joseph Wright.

Le phosphore blanc

- Le phosphore blanc est composé de molécules de P_4 .
- Très toxique : la dose létale est à peu près de 50 mg.
- Comme trois atomes de phosphore sont impliqués par face tétraédrale, un angle de liaison anormalement petit de 60 degrés est observé dans la molécule qui est ainsi fortement tendue.
- Le phosphore blanc est particulièrement réactif. Il s'enflamme spontanément à l'air et doit être stocké sous l'eau. Son affinité pour l'oxygène est si grande qu'il brûle même sous l'eau si de l'oxygène est introduit à l'aide d'un tube.

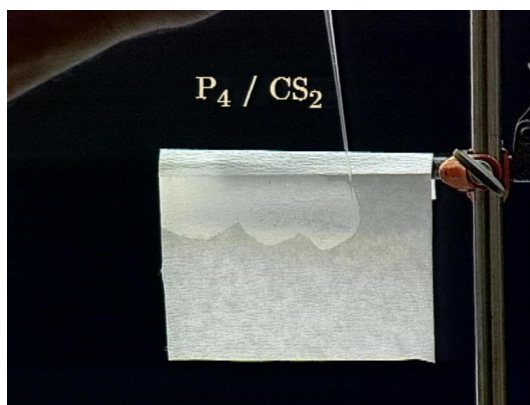


L'oxydation du phosphore blanc à l'air



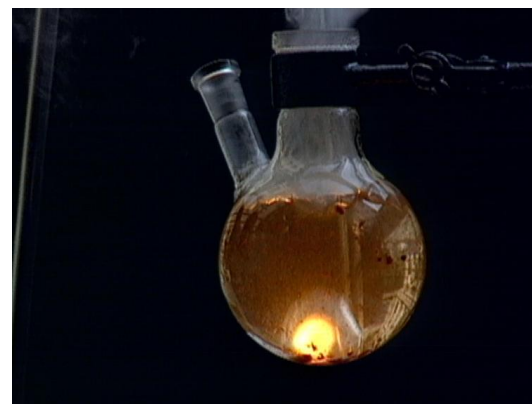
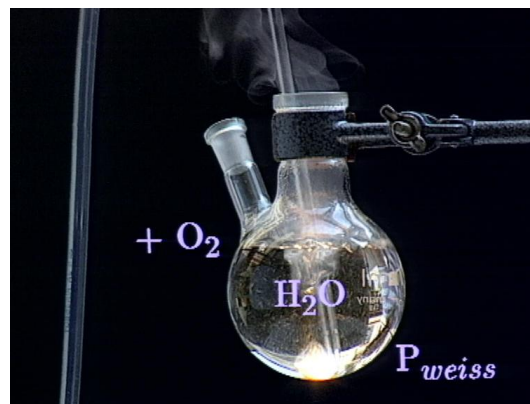
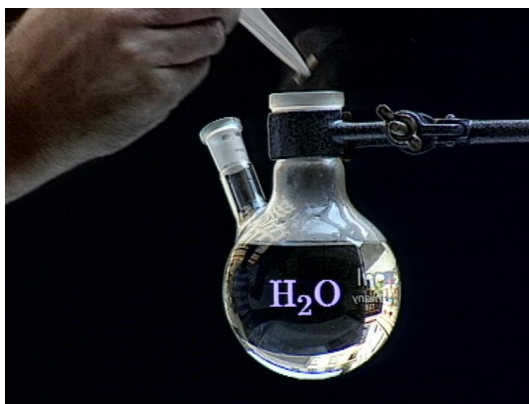
Le phosphore blanc s'enflamme spontanément à l'air. La température d'ignition dépend de sa structure de surface. Du phosphore sous forme compacte s'enflamme à 50°C. Dans cette expérience, du phosphore blanc a été déposé sur du papier filtre. Il commence à fumer à cause de l'oxydation superficielle. Le phosphore chauffe jusqu'à sa température de fusion (Pf : 44°C) grâce à l'énergie dégagée par cette oxydation. La masse en fusion continue de chauffer et après un court moment le phosphore se consume entièrement.

L'oxydation du phosphore blanc à l'air



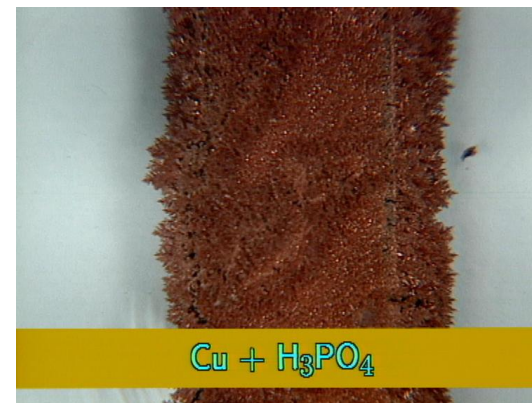
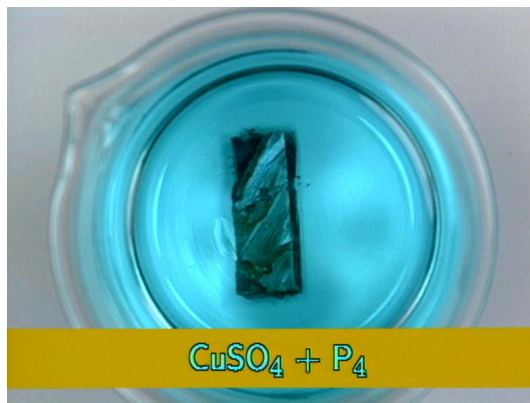
Contrairement à la forme compacte, la forme finement dispersée du phosphore blanc brûle à température ambiante. Cette forme avec une grande surface de contact peut être obtenue par évaporation d'une solution de phosphore blanc dans du disulfure de carbone (Péb.: 46°C).

L'oxydation du phosphore blanc dans l'eau



- 1) Un morceau de phosphore blanc est introduit dans l'eau.
- 2) De l'oxygène pur est introduit par un tube.
- 3) Même sous l'eau, l'oxydation produit des flammes.

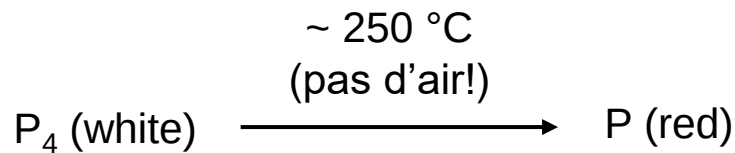
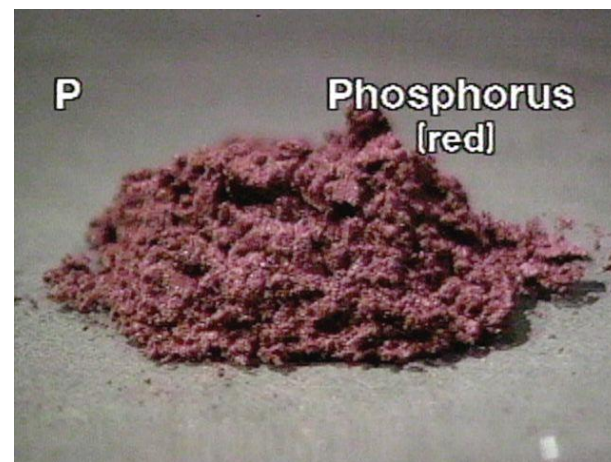
Précipitation de cuivre sur du phosphore blanc



Le phosphore blanc a une forte tendance à s'oxyder, et est donc un fort réducteur. Du phosphore blanc peut être ajouté à des solutions de sels de métaux facilement réductibles (plus électropositifs; or, argent, cuivre, plomb), provoquant ainsi la précipitation de ces derniers. L'expérience démontre la réduction de CuSO_4 .

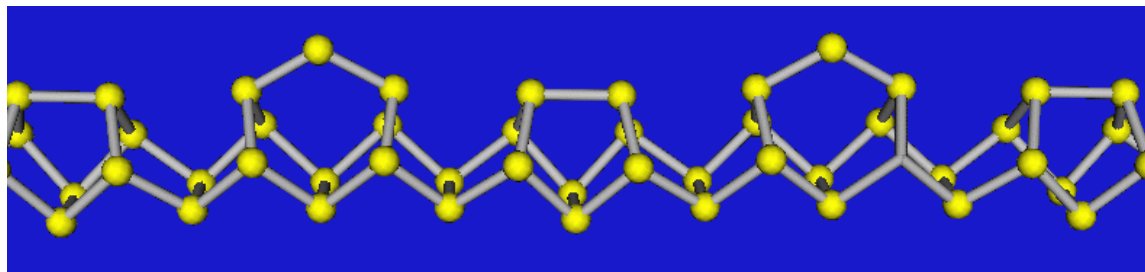
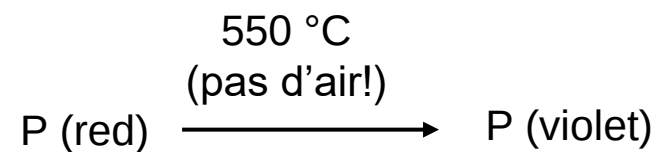
Le phosphore rouge

- Amorphe, le phosphore rouge est formé en chauffant du phosphore blanc à 250°C ou en l'exposant à la lumière du soleil.
- Le phosphore rouge n'est pas toxique et n'est pas aussi dangereux que le phosphore blanc.
- Utilisé dans les allumettes de sûreté, les feux d'artifice, les bombes fumigènes et les pesticides.



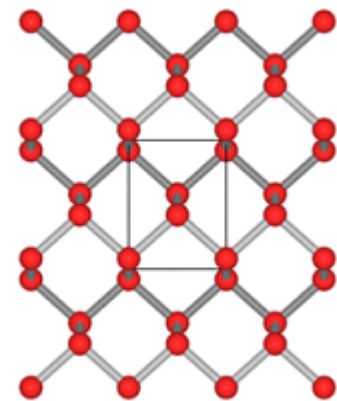
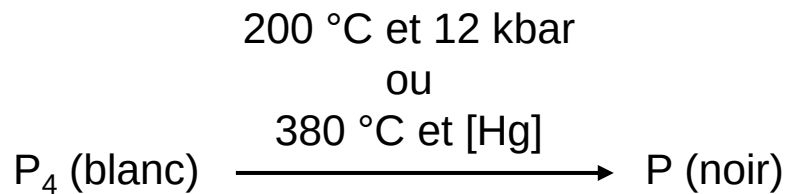
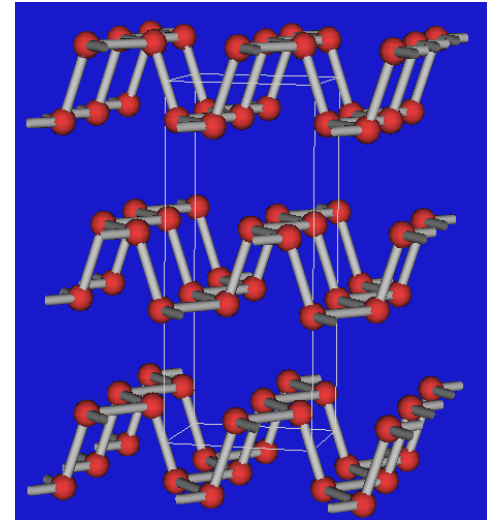
Le phosphore violet

- Le phosphore violet est formé en chauffant du phosphore rouge à 550 °C.
- Structure en feuillets compliquée.



Le phosphore noir

- Le phosphore noir est aussi obtenu en chauffant du phosphore blanc, mais un catalyseur au mercure et un cristal initiateur de phosphore noir sont requis.
- Le phosphore noir a une structure en feuillets.
- Le phosphore noir est la forme la moins réactive du phosphore et n'a pas d'usage commercial important.



Le phosphore et les allumettes

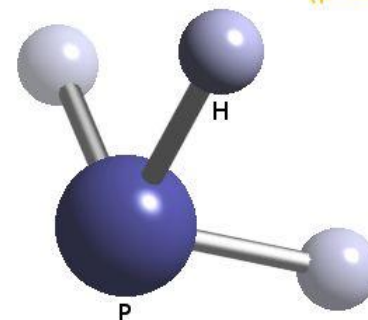
- En 1780, l'allumette éthérée – du papier gommé trempé dans du phosphore, dans un récipient en verre scellé – était produite en France. Quand on cassait le verre, le phosphore prenait feu et allumait le papier ou la ficelle.
- John Walker l'allumette à frotter en 1827. Pendant des années, la plupart de ces allumettes avait une tête faite de P_4 et de soufre, et pouvaient être grattées n'importe où.
- Après que le phosphore rouge fut découvert en 1845, J. E. Lundstrum inventa l'allumette de sûreté (P_{rouge} sur la surface de la tête et $Sb_2S_3/KClO_4$ à l'intérieur).
- Des ouvriers utilisant P_4 dans les manufactures d'allumettes souffraient d'un mal appelé 'nécrose phosphorée' (nécrose de la mâchoire). P_4 fut finalement interdit dans les allumettes (1912 !).



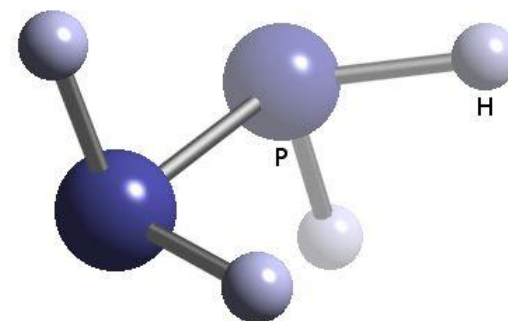
Les hydrures de phosphore

- La phosphine, **PH₃**, est un gaz très réactif et toxique. Il s'enflamme spontanément à l'air et possède selon les descriptions une odeur à la fois d'ail et de poisson pourri.
- PH₃ est **moins basique que NH₃**, la liaison P-H étant beaucoup moins polaire. PH₃ ne forme donc pas de ponts-hydrogène et [PH₄]Cl se dissocie en PH₃ et HCl.
- **P₂H₄** est un liquide incolore qui s'enflamme également spontanément à l'air.

phosphorus(III) hydride
(phosphine)

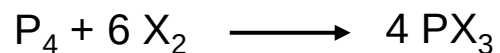


phosphorus(II) hydride

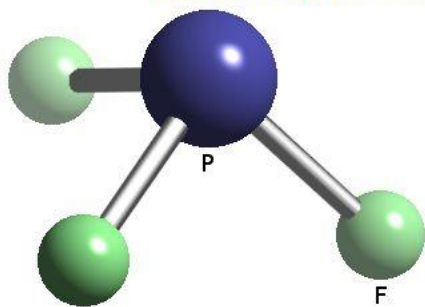


Les halogénures de phosphore (III)

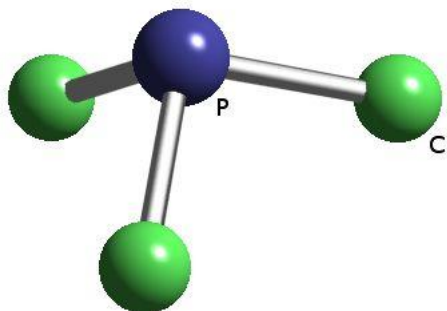
La réaction directe du phosphore avec des halogènes donne les trihalogénures si un excès de phosphore est maintenu.



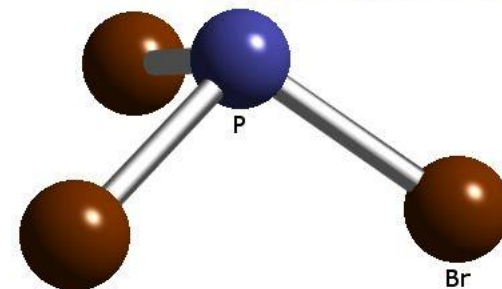
phosphorus(III) fluoride



phosphorus(III) chloride

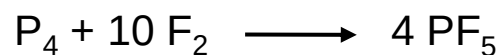


phosphorus(III) bromide

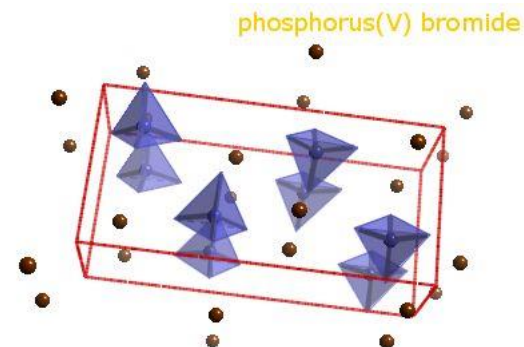
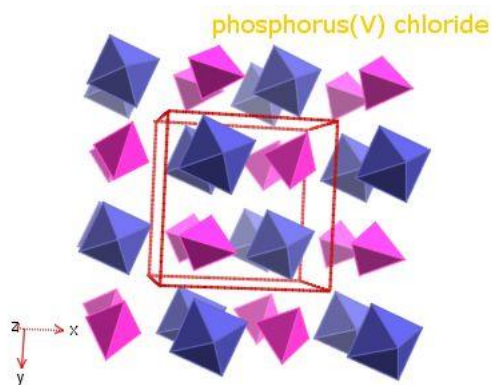
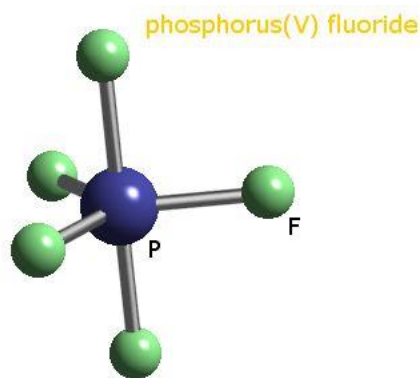


Les halogénures de phosphore (V)

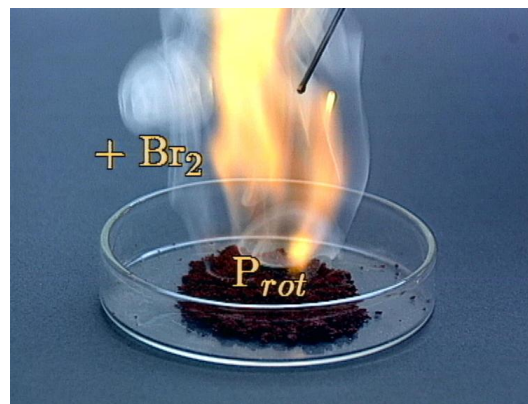
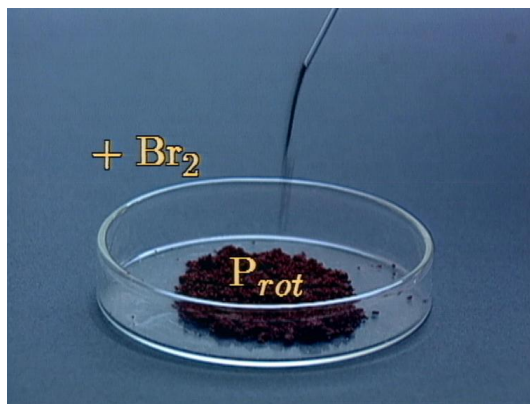
- Tous les PX_5 peuvent être préparés à partir des éléments.



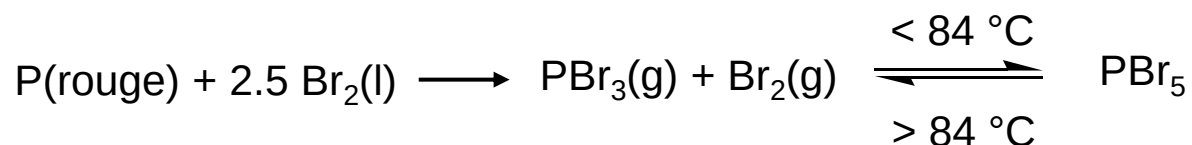
- PCl_5 et PBr_5 sont des composés ioniques à l'état solide: $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ et $[PBr_4]^+Br^-$.



Réaction du phosphore rouge avec le brome

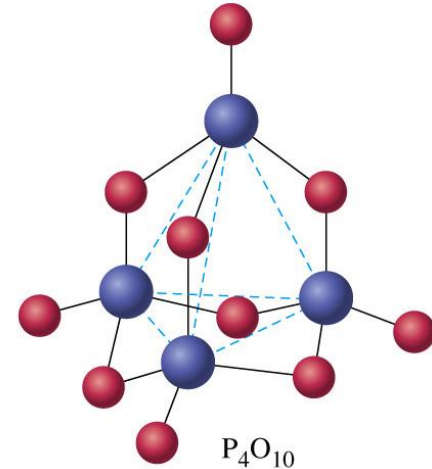
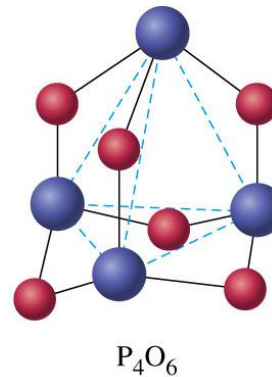


PBr_5 est une substance cristalline possédant la structure $[PBr_4]^+Br^-$ et se dégradant en PBr_3 et Br_2 au-delà de $84\text{ }^\circ\text{C}$. En refroidissant, la réaction progresse dans le sens opposé. Lors de la combustion c'est donc avant tout PBr_3 qui est produit et qui réagit ensuite avec les vapeurs de brome lors du refroidissement.



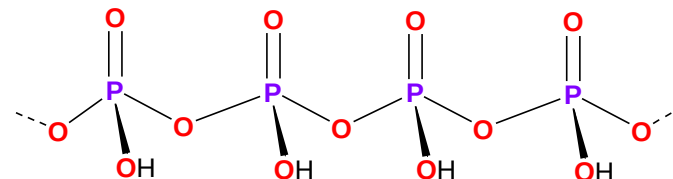
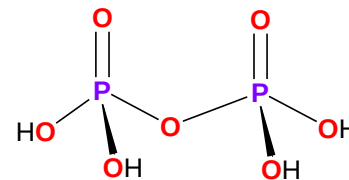
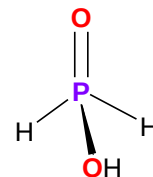
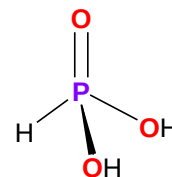
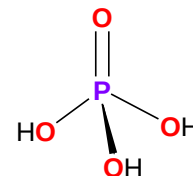
Les oxydes de phosphore

- Dans P_4O_6 , un atome d'O est inséré entre chaque pair d'atomes de P dans la structure basique de P_4 , conduisant à un total de six atomes d'O dans la molécule.
- Dans P_4O_{10} , un atome d'O supplémentaire est lié à chaque atome de P, donnant un total de dix atomes d'O par molécule.
- P_4O_{10} est un **agent séchant efficace**. Il s'hydrolyse en acide phosphorique.



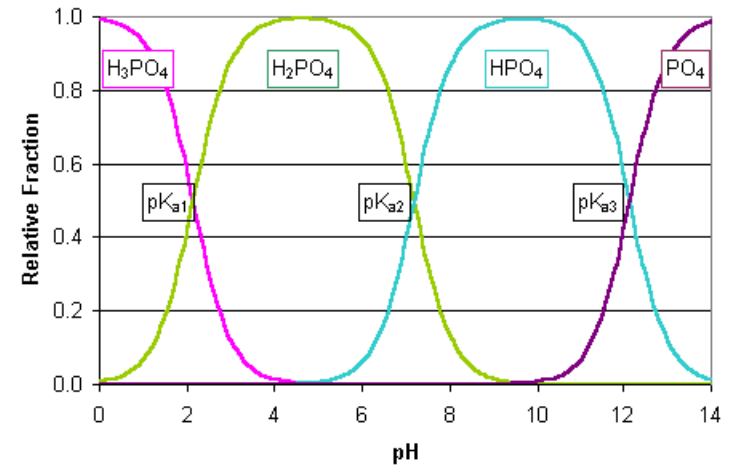
Les oxacides du phosphore

FORMULE	NOM COMMUN	ANION
H_3PO_4	Acide phosphorique	Phosphate
H_3PO_3	Acide phosphoreux	Phosphite
H_3PO_2	Acide hypophosphoreux	Hypophosphite
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Acide diphosphorique	Diphosphate
$(\text{HPO}_3)_n$	Acides métaphosphoriques	Métaphosphates

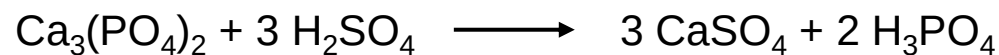


L'acide phosphorique (H_3PO_4)

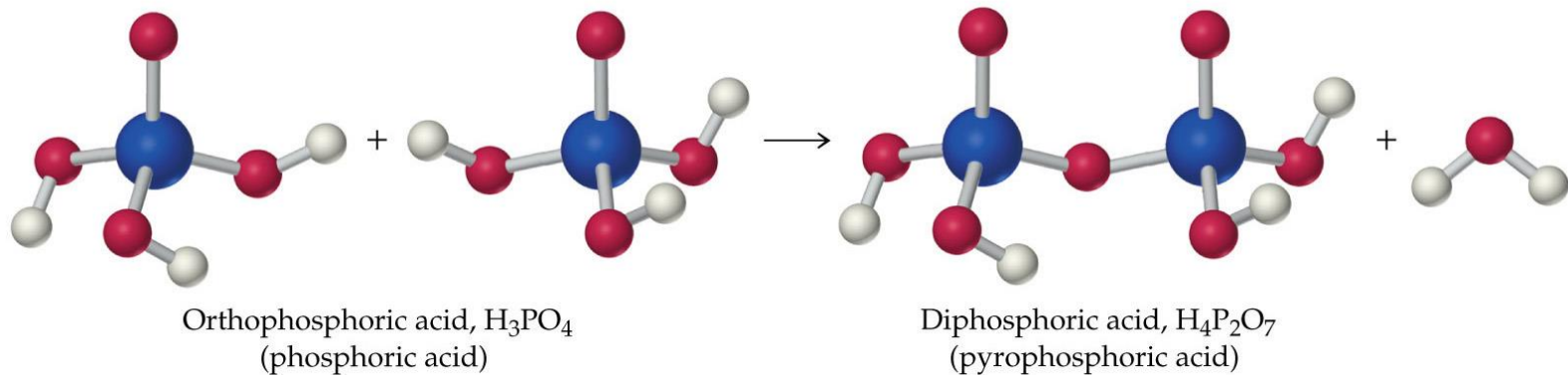
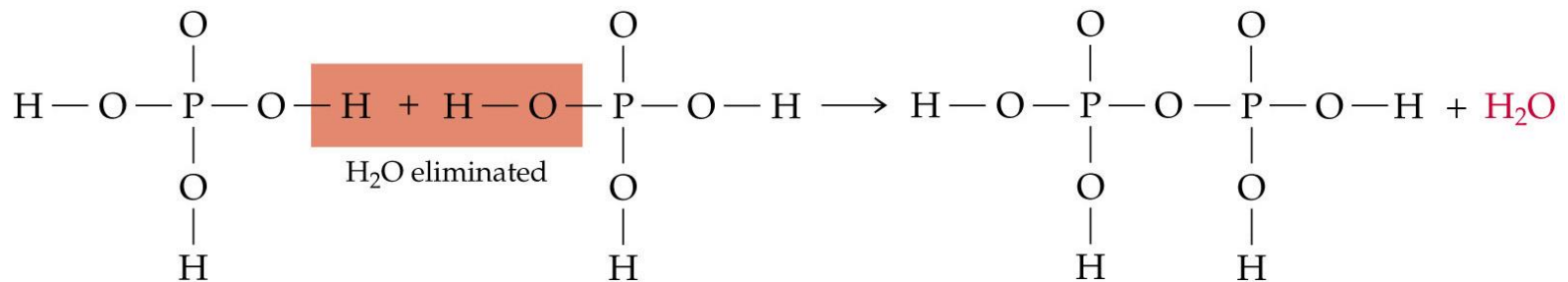
- ~ 80% de H_3PO_4 sont utilisés pour **la production d'engrais** agricoles.
- La méthode de préparation commerciale et **l'addition d'acide sulfurique aux roches phosphatées**.
- L'acide phosphorique pur est un solide blanc qui fond à 42 °C pour former un liquide visqueux.
- Dans les aliments et les boissons (Coca Cola), l'acide phosphorique produit un goût acide.



L'acide phosphorique est triprotique



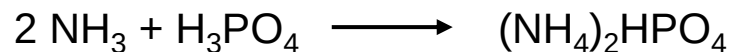
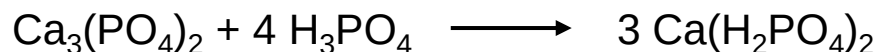
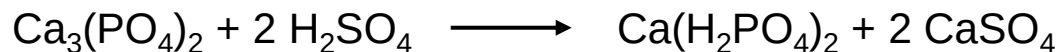
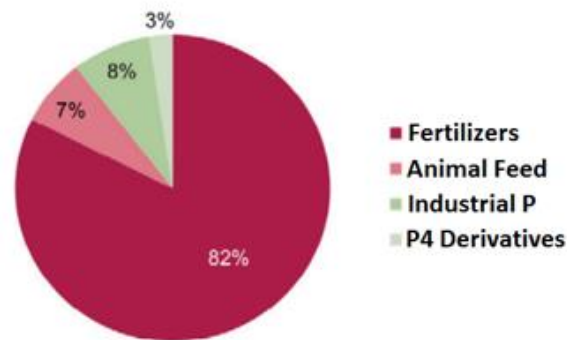
Les acides polyphosphoriques



Chauffer de l'acide phosphorique conduit à la condensation des molécules avec élimination d'eau pour former des dimères, des trimères, et des polymères d'ordre plus élevé de l'acide phosphorique.

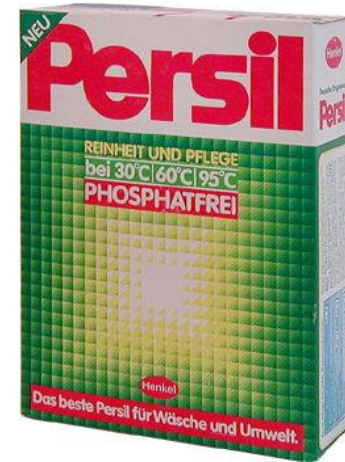
Les engrais aux phosphates

- Les engrais aux phosphates contiennent des phosphates de calcium ou d'ammonium.
- **$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ n'est pas soluble $\rightarrow$ réaction avec de l'acide sulfurique ou phosphorique** pour faire des dihydrogénophosphates (60 % de la production mondiale de H_2SO_4 est utilisée ainsi).
- Le phosphate d'ammonium est formé par réaction de NH_3 avec de l'acide phosphorique.



Les phosphates, les détergents et l'environnement

- Le triphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) a été utilisé pendant des années dans les détergents pour complexer les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} (ils ont tendance à précipiter avec la molécule détergente).
- L'excès de phosphates dans les rivières et les lacs est suspecté d'être responsable de leur eutrophication.
- La plupart des états d'Amérique du Nord ont banni l'usage de phosphates dans les détergents dès 1993.



L'eau de la New River à Londres est fortement eutrophique

Pénurie de phosphore



Scientists warn of 'phosphogeddon' as critical fertiliser shortages loom

March 2023



SCIENCE | NEWS

Farmers are facing a phosphorus crisis. The solution starts with soil.

Overuse of fertilizer has led to phosphorus shortages and water pollution.

October 2020

**SCIENTIFIC
AMERICAN**

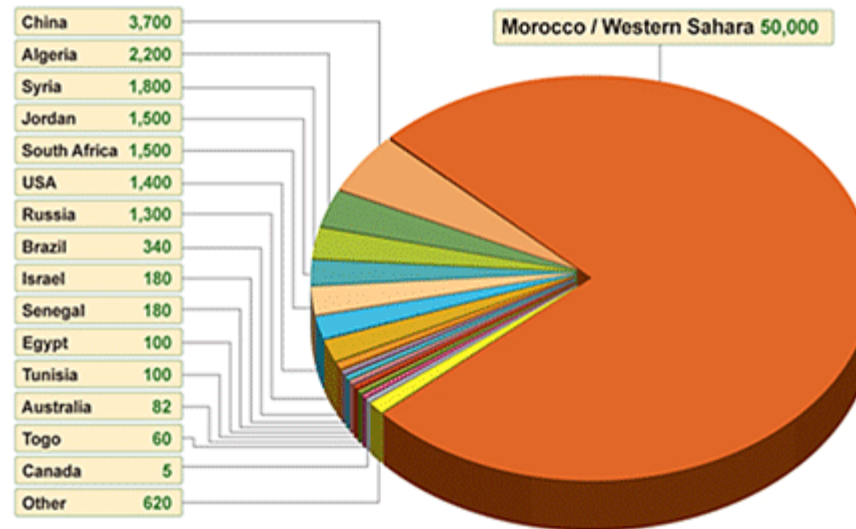
Phosphorus: A Looming Crisis

David A. Vaccari

June 2009

Pénurie de phosphore

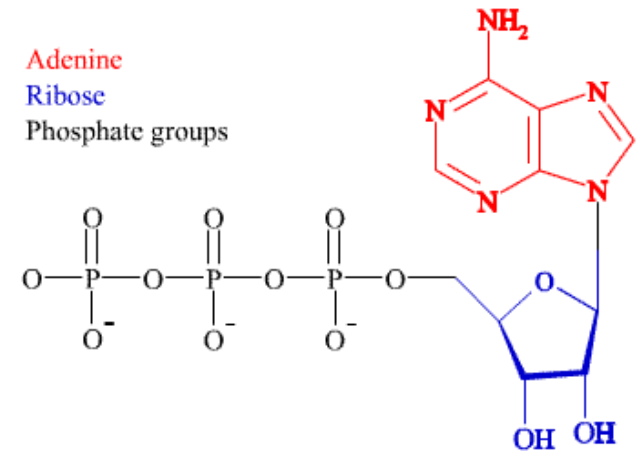
World Phosphate Rock Reserves 65,000 million tonnes*



[→ link](#)

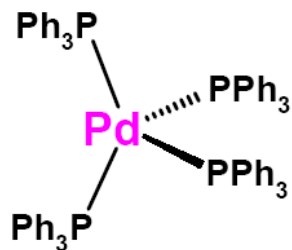
Les phosphates et la vie

- La plupart des phosphates chez les animaux se trouve dans les os sous forme de phosphate de calcium.
- De tous les phosphates présents dans le sang, 92 % sont des organophosphates et seuls 8 % sont de simples phosphates.
- L'organe le plus riche en phosphates est le tissu cérébral.
- L'ATP est une source d'énergie chimique. Notre corps en produit ~ 1 kg/h !.
- L'apport journalier recommandé en phosphates est de 0.8 g mais un régime normal en fournit 1-2 g par jour. Sont riches en phosphates : le thon, le saumon, le poulet, les œufs et le fromage (>200 mg pour 100 g).

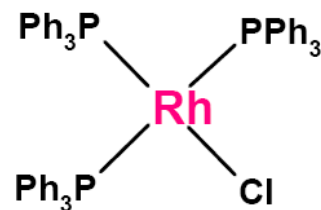


Les phosphines (PR_3)

- Les phosphines sont des ligands importants dans la chimie de coordination.
- Elles peuvent stabiliser des métaux à bas degré d'oxydation.



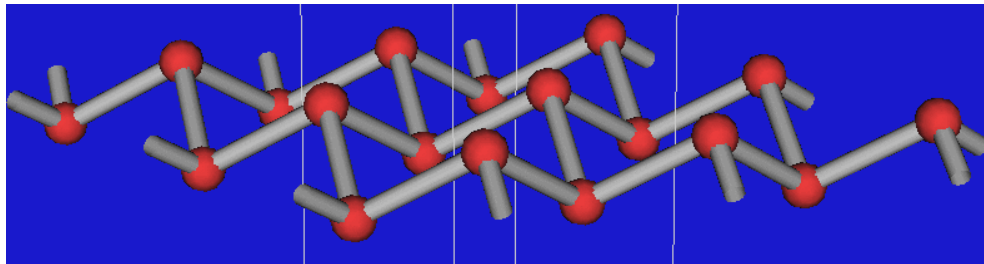
Pd^0 catalyst used in
C-C coupling reactions



Rh^{I} catalyst used in
hydrogenation reactions

L'arsenic

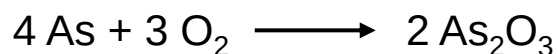
- L'arsenic est présent à l'état élémentaire dans la nature, mais se trouve le plus souvent dans le minéral **arsénopyrite (FeAsS)**.
- La forme thermodynamiquement la plus stable est **l'arsenic métallique (ou gris) avec une structure en feuillets**. À températures élevées, il sublime pour donner des molécules de **As_4 en phase gazeuse**. En refroidissant rapidement, on obtient de l'arsenic jaune (analogue au phosphore blanc).



Structure en feuillets de l'arsenic (l'antimoine et le bismuth sont isostructuraux)

L'oxyde d'arsenic(III)

- L'oxyde d'arsenic(III), As_2O_3 , est un solide blanc et cristallin formé par l'oxydation d'As à l'air ou par oxydations de minerais contenant As.



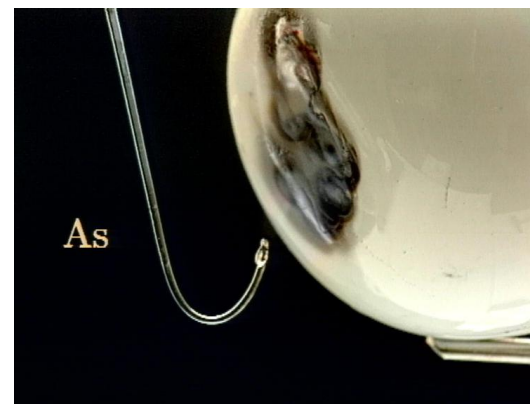
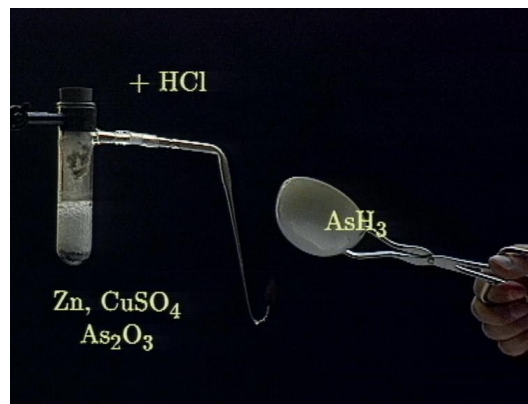
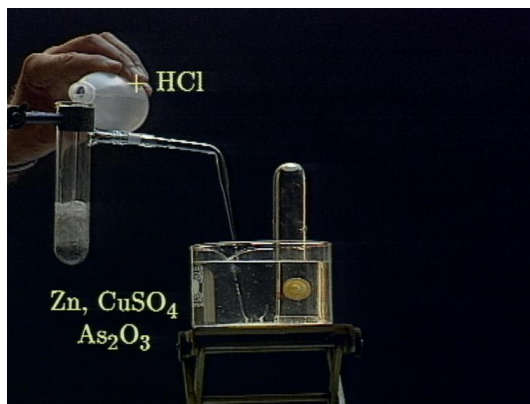
- As_2O_3 est **extrêmement toxique** avec une dose létale de ~ 0.1 g. Dangereux car insipide. Durant les XV^{ème} et XVI^{ème} siècles, l'arsenic fut le poison préféré de la famille italienne des Borgia pour les assassinats politiques. Les symptômes de l'empoisonnement à l'arsenic étaient difficiles à détecter, car ils peuvent ressembler à ceux d'une intoxication alimentaire).



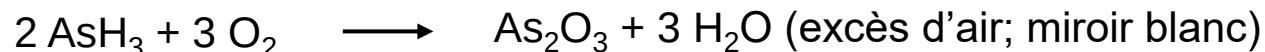
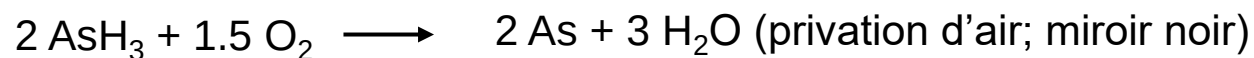
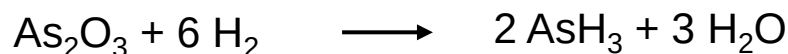
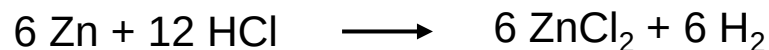
As_2O_3



Le test de Marsh pour l'arsenic



De forts agents réducteurs, p.ex.. Zn / HCl, réduisent As₂O₃ au degré d'oxydation -3 de l'hydrure d'arsenic. Cela peut être vérifié par décomposition thermique .



L'antimoine

- Un **semi-métal** dur, et cristallin qui existe aussi sous forme de poudre grise.
- **Degrés d'oxydation principaux : +3 et +5** , le premier étant le plus stable.
- Il est parfois trouvé à l'état élémentaire dans la nature, mais s'obtient généralement à partir du minéral stibine (Sb_2S_3).
- De l'antimoine très pur est utilisé pour la fabrication de certains appareils semi-conducteurs.
- Les composés d'antimoine sont passablement toxiques bien qu'ils aient été largement utilisés en médecine du XVI^{ème} au XVIII^{ème} siècles.



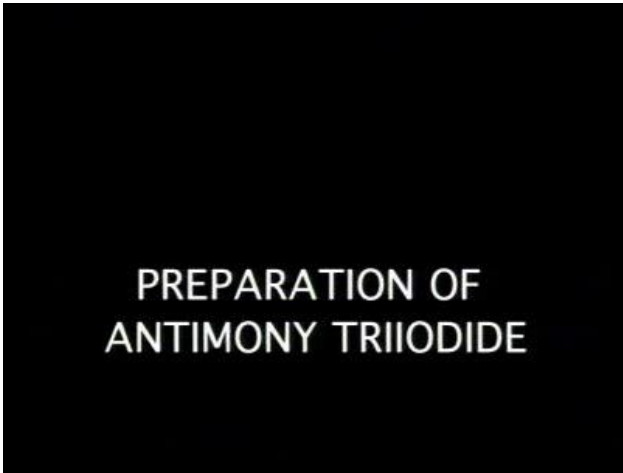
La stibine, principale source d'antimoine.



Gros cristaux de Sb.

Les halogénures d'antimoine

- Avec tous les halogènes, un composé de formule SbX_3 est formé. Ces composés sont solides à température ambiante.
- Des pentahalogénures SbX_5 sont connus pour $\text{X}^- = \text{F}^-$ et $\text{X}^- = \text{Cl}^-$.

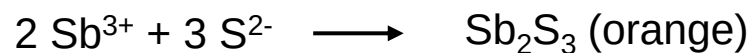
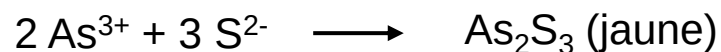


PREPARATION OF
ANTIMONY TRIIODIDE

(Video)

Comparaison As(III) / Sb(III)

La précipitation de As_2S_3 jaune et de Sb_2S_3 orange résulte de l'addition de sulfure d'hydrogène ou de thioacétamide à des solutions hydrochloriques d'As(III) ou de Sb(III).



Le bismuth

- Le bismuth dans la nature sous sa forme élémentaire ou dans des minéraux tels que la bismite (Bi_2O_3).
- Le bismuth pur est un métal blanc avec une légère coloration rose, et cassant.
- Un composé du bismuth, l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), est utilisé comme pigment jaune dans les peintures et les produits cosmétiques. L'oxychlorure de bismuth (BiOCl) pour produire un pigment appelé 'blanc de bismuth'.
- Le Peptobismol® est une suspension de subsalicylate de bismuth (BSS) – antibactériel et renforce le mucus gastrique.

