étude cinétique de la décomposition de la phosphine

On étudie à 600°C dans une enceinte de volume constant la réaction

$$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2 \qquad \text{en phase gazeuse}$$

On donne la pression totale dans l'enceinte à différents instants :

t (s)	0	20	40	50	60	80	100
P (mm Hg)	625	670	705	735	760	800	825

On considère que les gaz sont parfaits, c'est à dire ici que la pression est directement proportionnelle au nombre total de moles de gaz.

1-4- a) Etablir un bilan de matière à un instant t en fonction de l'avancement de la réaction

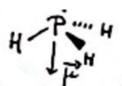
1-4- b) Déterminer la pression P_{eq} au bout d'un temps infini.

1-5- En supposant que cette réaction est d'ordre 1, établir l'expression suivante :

$$\ln\frac{P_{eq}-P_0}{P_{eq}-P} = 4kt$$ avec k la constante de vitesse et P_0 la pression initiale

1-6- Vérifier l'ordre 1 et calculer la constante de vitesse et le temps de 1/2 réaction.

Scanned with CamScanner

1.  Pyramidal. Chaque liaison P–H est polarisée

2. Quand on descend dans une colonne, χ diminue $\Rightarrow$ la polarisation des liaisons A–H (dans AH_3) est de plus en plus faible

3. $\chi_N > \chi_P$ Le doublet de la liaison A–H est plus proche de A quand A = N que quand A = P. Les liaisons sont plus encombrantes dans NH_3 que dans PH_3. Le doublet libre sur A est le plus encombrant dans tous les cas $\Rightarrow$ les 2 angles sont inférieurs à $109{,}5°$.

4. $4PH_3 \longrightarrow P_4 + 6H_2$

	$4PH_3$	P_4	$6H_2$	
$t=0$	n_0	0	0	mole
t	$n_0-4\xi$	ξ	6ξ	"
$t\to\infty$	0	$\frac{n_0}{4}$	$\frac{3}{2}n_0$	"

$t\to\infty$ $\quad n_0 - 4\xi_{eq} = 0 \Rightarrow \boxed{\xi_{eq} = \frac{n_0}{4}}$

En général $P = cn$ avec $n = n_{PH_3} + n_{P_4} + n_{H_2}$

à $t=0$ $\quad P_0 = c\,n_0 = 625$ mm Hg $\quad$ (1)

à t $\quad P = c\,(n_0 - 4\xi + \xi + 6\xi) = c\,(n_0 + 3\xi)$ $\quad$ (2)

à $t\to\infty$ $\quad P_{eq} = c\,(0 + \frac{n_0}{4} + \frac{3}{2}n_0) = c\cdot\frac{7}{4}n_0$ $\quad$ (3)

$\frac{(3)}{(1)} \Rightarrow \frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{7}{4} \Rightarrow \boxed{P_{eq} = \frac{7}{4}P_0 = 1094 \text{ mm Hg}}$

5. ordre 1 $\Rightarrow v = -\frac{1}{4}\frac{d\,n_{PH_3}}{dt} = k\,n_{PH_3} \Leftrightarrow \frac{d\xi}{dt} = k\,(n_0 - 4\xi)$ en mol/s

$\Rightarrow \int_0^{\xi}\frac{d\xi}{n_0-4\xi} = \int_0^t k\,dt \Rightarrow \left[-\frac{1}{4}\ln(n_0-4\xi)\right]_0^{\xi} = \left[kt\right]_0^t$

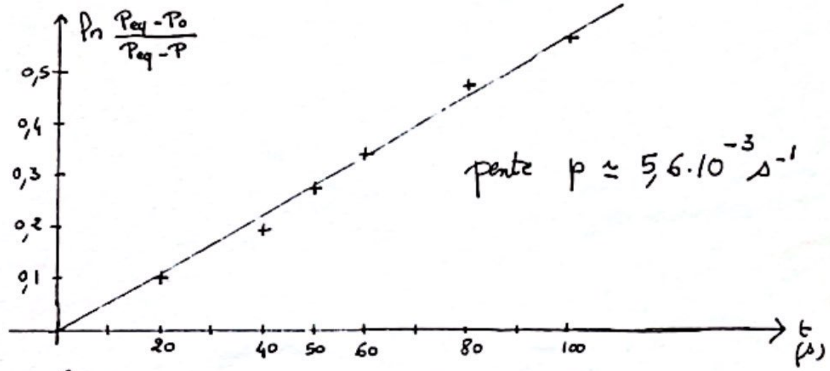
$\Rightarrow \ln\left(\frac{n_0-4\xi}{n_0}\right) = -4kt$ $\quad$ (4)

or $\left.\begin{array}{l} P_{eq} - P_0 = c\left(\frac{7}{4}n_0 - n_0\right) = c\cdot\frac{3}{4}n_0 \\ P_{eq} - P = c\left(\frac{7}{4}n_0 - n_0 - 3\xi\right) \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{P_{eq}-P_0}{P_{eq}-P} = \frac{n_0}{n_0-4\xi}$

d'où (4) $\Rightarrow \boxed{\ln\frac{P_{eq}-P_0}{P_{eq}-P} = 4kt}$

4.6 On trace $\ln\frac{P_{eq}-P_0}{P_{eq}-P} = f(t)$ $\quad$ ($\ln\frac{1094-625}{1094-P} = f(t)$ donc P en mm Hg)

t (s)	0	20	40	50	60	80	100
$\ln\frac{P_{eq}-P_0}{P_{eq}-P}$	0	0,10	0,19	0,27	0,34	0,47	0,56



L'ordre 1 est confirmé par l'alignement

$\boxed{k = \frac{p}{4} = 1{,}4\cdot10^{-3}\,s^{-1}}$

Temps de 1/2 réaction $\quad$ à $t = t_{1/2}$ $\quad n_{PH_3} = \frac{n_0}{2} = n_0 - 4\xi_{1/2}$

$\Rightarrow \xi_{1/2} = \frac{n_0}{8}$

$P_{1/2} = c\left(\frac{n_0}{2} + \frac{n_0}{8} + 6\frac{n_0}{8}\right) = c\cdot\frac{11}{8}n_0 = \frac{11}{8}P_0$ ($= 859$ mm Hg)

(4) $\Rightarrow \ln\frac{\frac{7}{4}-1}{\frac{7}{4}-\frac{11}{8}} = 4kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{4k}\ln 2$

A.N. : $\boxed{t_{1/2} = 124\ s}$

Scanned with CamScanner