

Problème n°3

1. $O_3 = \frac{3}{2} O_2$ Hyp: ordre 1 par rapport à O_3

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k [O_3]^1 \Leftrightarrow \frac{d[O_3]}{dt} + k [O_3] = 0$$

$$[O_3] = A e^{-kt} \text{ avec } [O_3](t=0) = C_0 = A \Rightarrow [O_3](t) = C_0 e^{-kt}$$

$$t_{1/2} \text{ tel que } [O_3]_{t_{1/2}} = \frac{[O_3]_0}{2} = \frac{C_0}{2} = C_0 e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \ln 2 = k t_{1/2}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

2. Hyp: ordre 2 par rapport à O_3

$$r = -\frac{d[O_3]}{dt} = k [O_3]^2 \Rightarrow \int_{C_0}^{[O_3](t)} \frac{-d[O_3]}{[O_3]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[O_3]_t} - \frac{1}{C_0} = kt} \quad t_{1/2} \text{ tel que } \frac{1}{\frac{C_0}{2}} - \frac{1}{C_0} = k t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{1}{k C_0}}$$

3 -

$[O_3]_0$	500	400	300	200	100
$\frac{[O_3]_0}{2}$	250	200	150	100	50
$t_{1/2} \text{ en min}$	7min	7min	7min	7min	7min

= abscisse associée à $\frac{[O_3]_0}{2}$

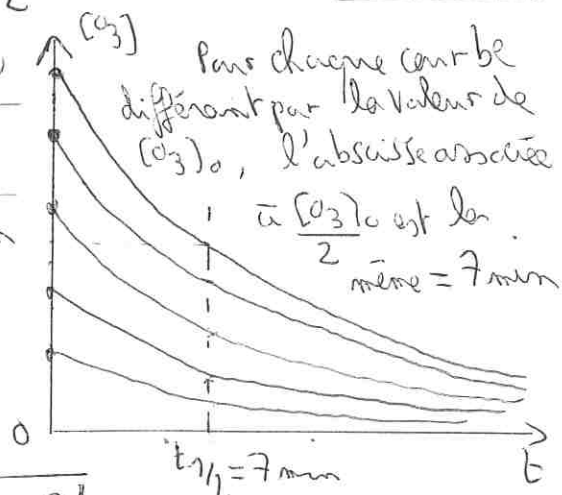
Donc $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en O_3 . D'après les expressions

obtenues aux questions 1. et 2. $\Rightarrow$ ordre 2 = 1

$$\underline{k(t_1)} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{7 \times 60} = \underline{1,65 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

4. Même T et même pH sans charbon actif $\Rightarrow t_{1/2} = 13,1 \text{ min} > t_{1/2} = 7 \text{ min}$
sans charbon avec charbon

$\Rightarrow k_{\text{sans charbon}} < k_{\text{avec charbon}} \Rightarrow$ le charbon actif est un catalyseur de la réaction de décomposition.



Le catalyseur a une concentration constante au cours du temps car il est régénéré $\Rightarrow$ il y a dégénérescence d'ordre par rapport au catalyseur $\Rightarrow$ ordre partiel 0 par rapport au catalyseur 2/3

$\Rightarrow k = k [\text{Catalyseur}]^0$

5. Loi d'Arrhénius : $\begin{cases} k(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k(T_2) = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases}$ quotient: $\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$

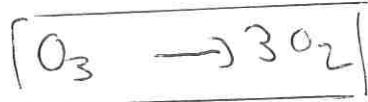
$$\Rightarrow E_a = \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{8,314}{\frac{1}{273+30} - \frac{1}{273+20}} \ln \frac{1,65 \cdot 10^{-3}}{\frac{0,18}{60} \text{ (s}^{-1}\text{)}}$$

$$\underline{E_a = 4,41 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 44,1 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

6. Mécanisme en chaîne radicalaire

(1) Initiation (2) et (3) : Propagation (4) Terminaison

7. Bilan = somme des 2 actes élémentaires de propagation:



8. $r = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = r_1 + r_2 + r_3$

AEQS aux IR: $\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = 2r_1 - r_2 + r_3 - 2r_4 = 0 \quad (1)$

$\frac{d[\text{HO}_2^\bullet]}{dt} = r_2 - r_3 = 0 \quad (2)$

(2) $\Rightarrow r_2 = r_3$ dans $r = r_1 + r_2 + r_3 = r_1 + 2r_2$

Somme des AEQS: $\Rightarrow 2r_1 - 2r_4 = 0 \Rightarrow r_1 = r_4 \Rightarrow k_1[\text{O}_3] = k_4[\text{HO}^\bullet]^2$

$\Rightarrow [\text{HO}^\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{O}_3]^{1/2}$

or $\underline{r = r_1 + 2r_2 = k_1[\text{O}_3] + 2k_2[\text{O}_3][\text{HO}^\bullet]} = \boxed{k_1[\text{O}_3] + 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{O}_3]^{3/2}}$

9. L'étape d'initiation (de vitesse r_1) intervient très peu de fois

comparée aux étapes de propagation $\Rightarrow r_1 = k_1[\text{O}_3] \ll 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{O}_3]^{3/2}$

$\Rightarrow \underline{r \approx 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{O}_3]^{3/2}} \quad \underline{\text{ordre } 3/2} \quad \text{et } \underline{k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}}$

10. Loi d'Arrhénius: $k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$ 3/3

$$\Rightarrow \underline{A e^{-\frac{E_a}{RT}}} = 2 A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \times \frac{A_1^{1/2} e^{-\frac{E_{a1}}{2RT}}}{A_4^{1/2} e^{-\frac{E_{a4}}{2RT}}} = \frac{2 A_2 A_1^{1/2}}{A_4^{1/2}} e^{-\frac{(E_{a2} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a4}}{2})}{RT}}$$

Par identification $\Rightarrow \boxed{E_a = E_{a2} + \frac{1}{2}(E_{a1} - E_{a4})}$

(et $A = \frac{2 A_2 A_1^{1/2}}{A_4^{1/2}}$ non demandé !)

11. H₂O₂ = peroxyde d'hydrogène est le produit secondaire formé lors de l'étape (4)

Bilan conduisant à sa formation: (1) + (4):



12. Il s'agit d'un acte élémentaire de termination (recombinaison de 2 intermédiaires HO[•] et HO₂[•])