

Devoir surveillé n°6

Problème n°3 : Cinétique de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse (d'après Banque concours PT 2014)

Données : $\text{constante des gaz parfaits } R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

Lors de la préparation d'eau potable, l'ozone O_3 joue le rôle de désinfectant et dégrade les substances organiques, ce qui leur confère une meilleure biodégradabilité. D'un point de vue microscopique, ce processus est permis par la dégradation de l'ozone en radical hydroxyle $HO\cdot$ dont le pouvoir oxydant assure la dégradation d'un grand nombre de polluants.

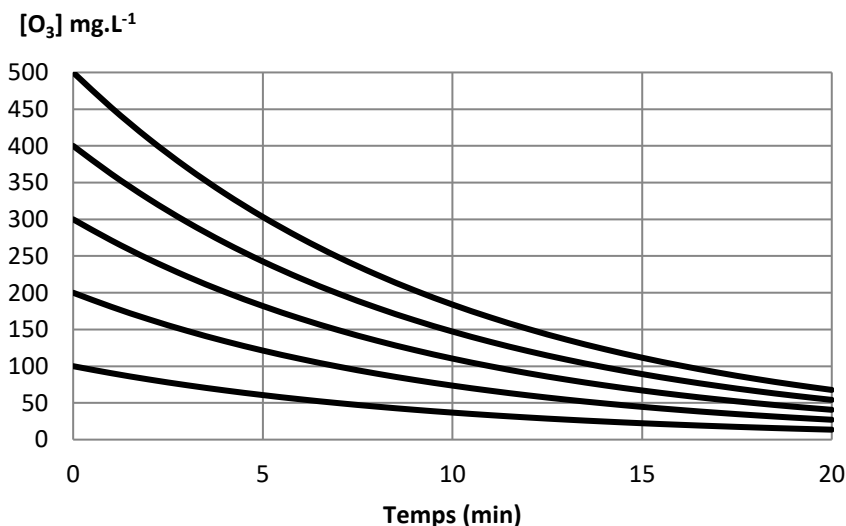
La cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation $O_{3(aq)} = \frac{3}{2} O_{2(aq)}$ est très sensible aux conditions opératoires et l'ordre par rapport à la réaction fait encore l'objet d'études ; il dépend en particulier du mode d'initiation.

Initiation par voie thermique

On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ozone ; tous les autres ordres partiels sont nuls. On note k la constante de vitesse et C_0 la concentration initiale en ozone .

1. Ecrire et résoudre l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d'ozone dans l'hypothèse où $\alpha = 1$. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.
2. Ecrire et résoudre l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration d'ozone dans l'hypothèse où $\alpha = 2$. En déduire l'expression du temps de demi-réaction.

Les résultats suivants sont obtenus (à $T_1 = 20^{\circ}\text{C}$ et à pH 7,0) pour diverses concentrations initiales en ozone dissous **en présence de charbon actif** :



3. A partir des temps de demi-réaction, indiquer la valeur probable de α en expliquant votre démarche.

En déduire la valeur de la constante de vitesse $k(T_1)$.

A $T_1 = 20^\circ\text{C}$ et pH 7,0, en l'absence de charbon actif, le temps de demi-réaction vaut 13,1 min.

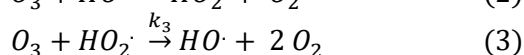
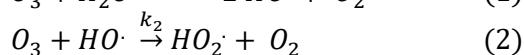
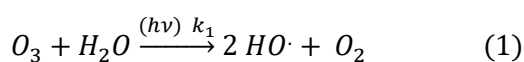
4. Indiquer le rôle du charbon actif. Justifier.
Pourquoi a-t-on pris un ordre partiel nul par rapport au charbon actif dans l'étude précédente ?

A $T_2 = 30^\circ\text{C}$ et pH 7,0, en présence de charbon actif, la constante de vitesse vaut $k(T_2) = 0,18 \text{ min}^{-1}$.

5. Calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a de la réaction.

Initiation par voie photochimique

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV (maximum d'absorption 254 nm), ce qui permet d'initier la réaction selon le mécanisme simplifié ci-dessous :



On associe à l'acte élémentaire (1) une constante de vitesse apparente k_1 traduisant la dégénérescence de l'ordre par rapport à H_2O , solvant en large excès.

6. Indiquer de quel type de mécanisme il s'agit. Indiquer le nom de chaque acte élémentaire.
7. Retrouver l'équation bilan de la réaction en justifiant.

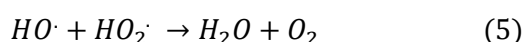
On cherche à exprimer la vitesse de disparition de l'ozone $v = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt}$

8. Montrer que :
$$v = k_1[\text{O}_3] + 2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{O}_3]^{3/2}$$
9. Expliquer pourquoi le premier terme de la loi de vitesse obtenue à la question 8. est négligeable devant le second. Indiquer dans ce cas la valeur de l'ordre de la réaction initiée par voie photochimique.
Exprimer alors la constante de vitesse globale définie au début du problème en fonction des constantes de vitesse de certains actes élémentaires.

On note $E_{a(i)}$ l'énergie d'activation de l'acte élémentaire (i). On suppose que la loi d'Arrhénius est vérifiée par les constantes de vitesse de chacun des actes élémentaires et la constante de vitesse du processus global.

10. Exprimer l'énergie d'activation globale de la réaction E_a en fonction de E_{a1} , E_{a2} et E_{a4} , dans le cadre de l'hypothèse formulée à la question 9.
11. Quel produit secondaire est formé lors de la décomposition de l'ozone par voie photochimique ?
Ecrire l'équation bilan macroscopique traduisant la formation de ce produit.

En réalité, le mécanisme proposé n'est compatible avec les résultats expérimentaux que dans certaines conditions opératoires ; pour obtenir une meilleure adéquation avec l'expérience, il faut tenir compte d'un acte élémentaire supplémentaire :



12. Spécifier la nature de ce processus élémentaire.