

ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'OZONE EN SOLUTION AQUEUSE

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 $HO^\bullet$ dont le pouvoir oxydant assure la dégradation d'un grand nombre de polluants.

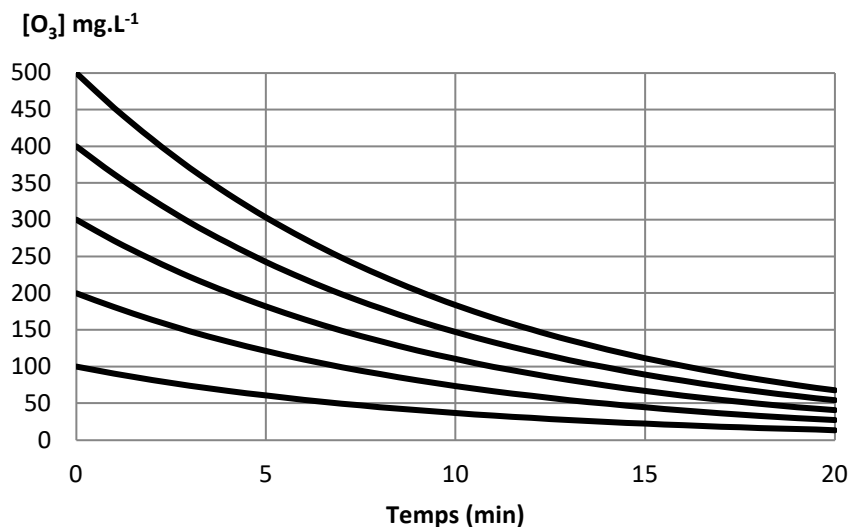
La cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation $O_{3(aq)} = \frac{3}{2} O_{2(aq)}$ est très sensible aux conditions opératoires et l'ordre par rapport à la réaction fait encore l'objet d'études ; il dépend en particulier du mode d'initiation.

I-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.

I1. Etablir l'expression du temps de demi-réaction dans l'hypothèse où $\alpha = 1$ et dans l'hypothèse $\alpha = 2$.

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 :



I2. Indiquer la valeur probable de α . 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.

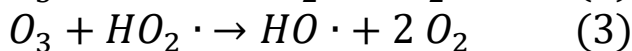
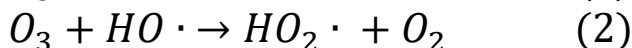
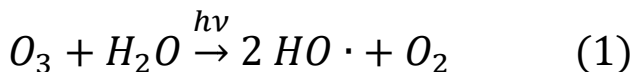
I3. Indiquer le rôle du charbon actif. Justifier.

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

I4. Donner l'expression de l'énergie d'activation E_a en fonction de R , T_1 , T_2 , $k(T_1)$ et $k(T_2)$. Après calcul, on obtient $E_a = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$

II-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 :



L'eau étant en large excès, on pose : $v_1 = k_1[O_3]$

4. Indiquer de quel type de mécanisme il s'agit. Indiquer la nature de chaque acte élémentaire.

5. Retrouver le bilan de matière principal. Justifier.

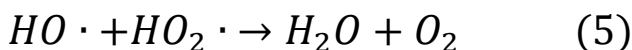
6. Etablir l'expression de la vitesse de disparition de l'ozone .

7. Dans certaines conditions que l'on spécifiera , montrer que la vitesse de disparition admet bien un ordre et donner la valeur de cet ordre.

On note $E_{a(i)}$ l'énergie d'activation de l'acte élémentaire (i).

8. Exprimer l'énergie d'activation de la réaction E_a en fonction de E_{a1} , E_{a2} et E_{a4} .

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 :



9. Spécifier la nature de ce processus élémentaire et déterminer l'expression de la vitesse de disparition de l'ozone en tenant compte de cet acte .