

## ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION 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  $\alpha$  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  $\alpha = 2$ .

► pour déterminer l'expression du temps de demi-réaction ( temps au bout duquel la moitié du réactif a été consommé ), il est nécessaire de connaître l'évolution temporelle de  $[O_3]$ . on utilise la méthode classique :

- ① Expression de l'équation différentielle en identifiant les deux expressions de la vitesse
- ② Résolution de cette équation différentielle.

① L'hypothèse d'un ordre pour la réaction conduit à l'expression de la loi de vitesse sous la forme :  $v = k [O_3]^\alpha$ .

Par ailleurs, à partir du bilan macroscopique ( équation-bilan ), la vitesse s'exprime par définition selon  $v = -\frac{d[O_3]}{dt}$

Par identification des deux expressions de la vitesse, on obtient l'équation différentielle :

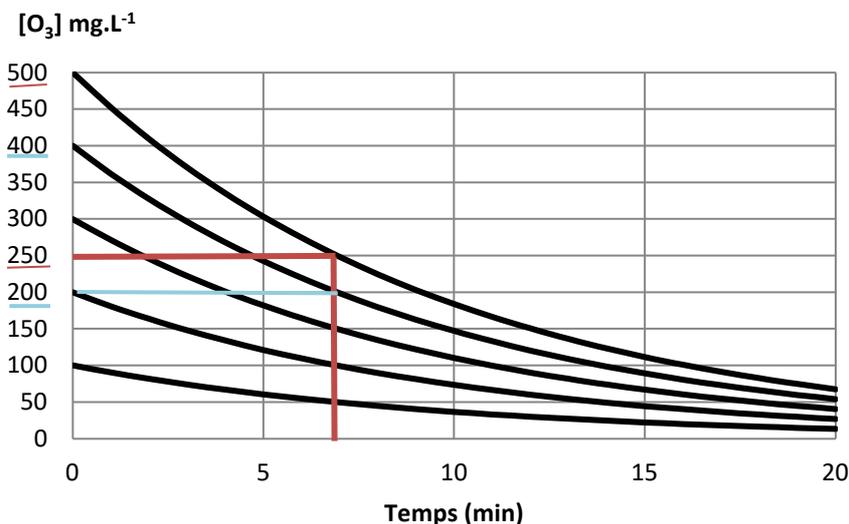
$$\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3]^\alpha$$

② – Résolution : on introduit l'hypothèse supplémentaire sur l'ordre

1<sup>er</sup> cas  $\alpha = 1$  :  $[O_3] = [O_3]_0 \exp(-kt)$  d'où  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

1<sup>er</sup> cas  $\alpha = 2$  :  $\frac{1}{[O_3]} = \frac{1}{[O_3]_0} + kt$  d'où  $t_{1/2} = \frac{1}{[O_3]_0 k}$

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  $\alpha$ . En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k(T_1)$ .  
 On détermine graphiquement  $t_{1/2}$  pour chacune des courbes tracées, c'est-à-dire pour les différentes concentrations initiales en O<sub>3</sub> (exemple en rouge,  $T_{1/2}$  pour  $[O_3]_0 = 500 \text{ molL}^{-1}$ , en bleu,  $t_{1/2}$  pour  $[O_3]_0 = 400 \text{ molL}^{-1}$ )  
 On constate que la valeur de  $t_{1/2}$  est la même (7min) quelle que soit la valeur de la concentration initiale : on peut alors proposer

$$\alpha = 1$$

On en déduit :  $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$   $k = 0,099 \approx 0,100 \text{ min}^{-1}$

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.

En présence de charbon actif le temps de demi réaction est plus court, en d'autres termes la réaction est plus rapide : le charbon est un catalyseur

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  $k(T_2)$ .

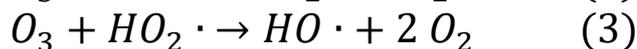
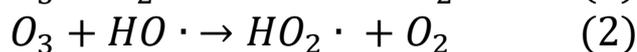
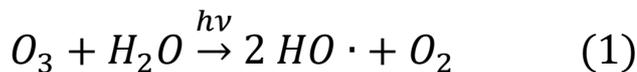
Après calcul, on obtient  $E_a = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Il suffit d'appliquer la relation d'Arrhénius :  $k = \exp(-E_a/RT)$

$$E_a = R \frac{\ln(k_1) - \ln(k_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

## 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 :



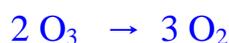
L'eau étant en large excès, on pose :  $v_1 = k_1[O_3]$

4. Indiquer de quel type de mécanisme il s'agit. Indiquer la nature de chaque acte élémentaire. On repère dans ce mécanisme 2 étapes ( 2 et 3 ) qui peuvent se produire en boucle , indépendamment des autres :

il s'agit d'un mécanisme à séquence fermée ou mécanisme en chaîne

5. Retrouver le bilan de matière principal. Justifier.

Pour un mécanisme en chaîne , l'équation bilan se déduit des étapes de propagation ( celles qui se produisent en boucle ) , c'est-à-dire ici



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

On note  $v$  la vitesse de disparition de l'ozone , par définition  $v = -\frac{d[O_3]}{dt}$

D'après le mécanisme :  $v = v_1 + v_2 + v_3$

L'expression finale ne doit pas comporter de concentration d'intermédiaire réactionnel ...

Les espèces radicalaires sont des espèces très réactives : on peut leur appliquer l'AEQS

AEQS appliquée à  $HO^\circ$  :  $2v_1 + v_3 = v_2 + 2v_4$

AEQS appliquée à  $HO_2^\circ$  :  $v_2 = v_3$

D'où :  $2v_1 = 2v_4$   $k_1[O_3] = k_4[HO^\circ]^2$  et  $v = v_1 + 2v_2 = k_1 [O_3] + 2k_2 [O_3][HO^\circ]$

$$v = k_1[O_3] + 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [O_3]^{3/2}$$

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.

L'expression de  $v$  précédente n'est pas sous la forme d'un monome de concentration : la vitesse n'admet pas d'ordre .

Conditions particulières : hypothèse des chaînes longues : la vitesse des étapes d'initiation et de propagation est négligeable devant celle des étapes de propagation .

Alors  $v \approx 2v_2$  soit  $v = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [O_3]^{3/2}$  et on a un ordre 3/2

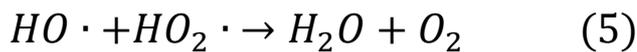
On note  $E_{a(i)}$  l'énergie d'activation de l'acte élémentaire (i).

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

$$\text{On a } k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\text{Or } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{1}{2} \left( \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_4}{dT} \right) \quad \text{par conséquent : } \boxed{E_a = E_{a2} + \frac{1}{2} (E_{a1} - E_{a4})}$$

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 .

Etape de recombinaison des radicaux porteurs de chaîne : étape de terminaison ou de rupture

On adopte la même démarche que ci-dessus :

- Définition :  $v = -\frac{d[O_3]}{dt}$
- D'après le mécanisme :  $v = v_1 + v_2 + v_3$
- AEQS appliquée à  $HO^\circ$  :  $2v_1 + v_3 = v_2 + 2v_4 + v_5$
- AEQS appliquée à  $HO_2^\circ$  :  $v_2 = v_3 + v_5$

$$\text{D'où : } 2v_1 + (v_2 - v_5) = v_2 + 2v_4 + v_5 \quad \text{ou} \quad 2v_1 = 2v_4 + 2v_5$$

On se place dans le cadre de l'hypothèse des chaînes longues :

$$v_2 \approx v_3 \quad ; \quad k_2 [O_3][HO^\circ] = k_3 [O_3][HO_2^\circ]$$

$$\text{On en déduit : } k_1 [O_3] = k_4 [HO^\circ]^2 + k_5 [HO^\circ]^2 \frac{k_2}{k_3}$$

$$\text{Finalement } v = v_1 + 2v_2 \approx 2v_2 = 2k_2 [O_3][HO^\circ]$$

$$\boxed{v \approx 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4 + \frac{k_2 k_5}{k_3}}} [O_3]^{3/2}}$$