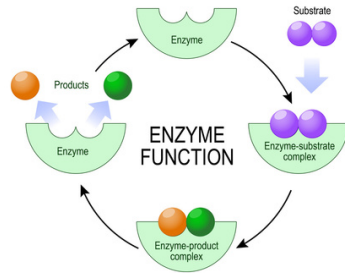


Mécanisme réactionnel



Corrigé de l'exercice 8

Exercice 8 : décomposition de l'ozone

1) Etablir la loi de vitesse pour ce mécanisme.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}$$

Faisons le choix suivant : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt}$ (ce que nous indique l'auteur par ailleurs)

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[Cl_2][O_3] - k_2[ClO_2\bullet][O_3] - k_3[ClO_3\bullet][O_3]$$

Appliquons l'AEQS aux 2 intermédiaires réactionnels $ClO_2\bullet$ et $ClO_3\bullet$:

$$[1] \quad \frac{d[ClO_2\bullet]}{dt} = 0 = k_1[Cl_2][O_3] - k_2[ClO_2\bullet][O_3] + k_3[ClO_3\bullet][O_3]$$

$$[2] \quad \frac{d[ClO_3\bullet]}{dt} = 0 = k_2[ClO_2\bullet][O_3] - k_3[ClO_3\bullet][O_3] - 2k_4[ClO_3\bullet]^2$$

$$\text{AEQS Globale : } 0 = k_1[Cl_2][O_3] - 2k_4[ClO_3\bullet]^2$$

On en déduit que :

$$[\text{ClO}_3\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}{2k_4}}$$

D'autre part, [1] s'écrit également : $0 = k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{ClO}_2\bullet] + k_3[\text{ClO}_3\bullet]$
 $k_2[\text{ClO}_2\bullet] = k_1[\text{Cl}_2] + k_3[\text{ClO}_3\bullet]$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] - (k_1[\text{Cl}_2] + k_3[\text{ClO}_3\bullet])[\text{O}_3] - k_3[\text{ClO}_3\bullet][\text{O}_3]$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -2k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] - 2k_3[\text{ClO}_3\bullet][\text{O}_3]$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -2k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] - 2k_3[\text{O}_3] \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}{2k_4}}$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_3[\text{O}_3] \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3]}{2k_4}}$$

$$v = k_1[\text{Cl}_2][\text{O}_3] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}$$

En négligeant la vitesse de l'acte [1], alors, on obtient le résultat suivant :

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_3]^{\frac{3}{2}}$$

2) La réaction admet-elle un ordre courant ? Initial ?

Dans ce cas, la réaction admet un ordre courant qui vaut 2 et l'ordre initial a la même valeur.

3) Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

On remarque que la vitesse v augmente lorsque la concentration en dichlore augmente ; le dichlore est consommé initialement et est régénéré à la fin de la réaction : il s'agit bien d'un catalyseur.