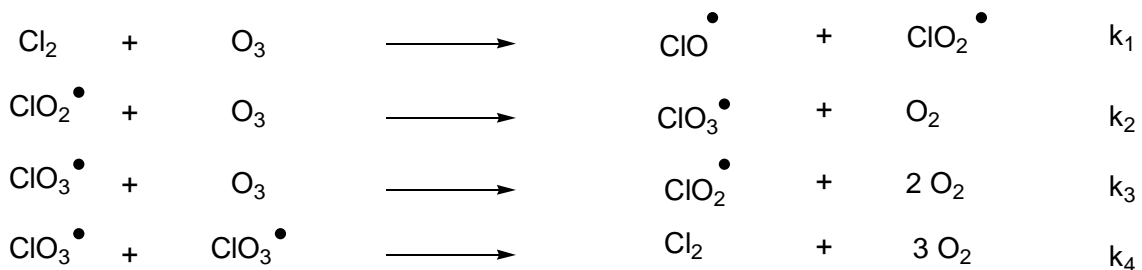


Exercice I-11 : Décomposition de l'ozone catalysée par le dichlore
Énoncé

La décomposition thermique de l'ozone est catalysée par le chlore et sa vitesse de décomposition : $v = k [O_3]^{3/2} [Cl_2]^{1/2}$

1- Le mécanisme est le suivant :



De quel type de mécanisme s'agit-il ? Justifier votre réponse.

- 2- Rappeler la définition d'un intermédiaire de réaction. Quels sont les intermédiaires de réactions ?
Conclure.
- 3- Exprimer la variation de concentration au cours du temps de chacune des espèces intervenant dans la réaction.
- 4- Donner l'expression de la vitesse globale de réaction. Montrer que le mécanisme est en accord avec la loi de vitesse observée expérimentalement.

Correction :

1- Il s'agit d'un mécanisme en chaîne. On reconnaît les différentes étapes d'un tel mécanisme :

- l'étape (1) est l'étape d'initiation (formation des centres actifs ClO^\bullet et ClO_2^\bullet) ;
- les étapes (2) et (3) sont les étapes de propagation ; leur bilan permet de retrouver l'équation-bilan :



- l'étape (4) est l'étape de terminaison : il y a consommation dans une étape, autre que les étapes de propagation, de ClO_3^\bullet , intermédiaire participant à ces dernières étapes.
- A remarquer que ClO^\bullet ne disparaît pas ; or dans un mécanisme réactionnel, on ne tient compte que des étapes les plus lents ; la disparition de ClO^\bullet est donc rapide (ce qui est normal, puisqu'il s'agit d'un intermédiaire de réaction, formé au cours d'étapes lents, consommé au cours d'étapes rapides !).

2- Un intermédiaire de réaction est une espèce de durée de vie très courte qui n'existe dans le milieu réactionnel que tant que la réaction a lieu. Elle est formée lors d'étapes lentes et consommée lors d'étapes rapides. Il s'agit ici de ClO^\bullet , ClO_2^\bullet , ClO_3^\bullet . A un intermédiaire de réaction, on peut lui appliquer l'Approximation des Etats Quasi Stationnaire :

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0 \text{ pour un temps supérieur au temps d'induction (proche de 0)}$$

et de concentration est négligeable devant les concentrations des réactifs et des produits.

3- On en déduit donc :

$$\frac{d[\text{ClO}^\bullet]}{dt} = v_1 \approx 0 \quad (1) ;$$

$$\frac{d[\text{ClO}_2^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 \approx 0 \quad (2) ;$$

$$\frac{d[\text{ClO}_3^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 \approx 0 \quad (3).$$

De (1) et (2) on déduit : $v_2 \approx v_3$

et de (1) (2) et (3) : $v_1 \approx v_4$.

D'où les variations globales de concentration en réactifs et produits :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 + 2v_3 \approx 3v_2 \approx 3v_3$$

$$\text{et } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -v_1 - v_2 - v_3 \approx -2v_2 \approx -2v_3$$

$$\text{d'où } -\frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \text{ ce qui doit se déduire de l'équation-bilan)}$$

4- On en déduit l'expression de la vitesse volumique instantanée :

$$v \approx v_2 \approx v_3 \text{ soit } v \approx k_3 \cdot [\text{ClO}_3^\bullet] \cdot [\text{O}_3].$$

De $v_1 \approx v_4$, on a :

$$[\text{ClO}_3^\bullet] \approx \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [\text{O}_3]^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\text{d'où } v \approx k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot [\text{O}_3]^{3/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}.$$

Cette vitesse est donc en accord avec l'expression expérimentale.