

Exercice Complémentaire O3

1. a. Diminution perfection centre W

b. $T_R \approx 0^\circ$ (espérer un premier dans l'éq-bilan)

c. $AEQS \Rightarrow \forall t > \tau, \frac{d[\text{O}^\bullet_2]}{dt}(t) = 0$

τ : temps d'induction de l'établissement du régime quasi-stationnaire

On a alors $V_1 = V_{-1} + V_2 \quad (1)$

dès on tire $[\text{O}^\bullet_2] = \frac{k_1 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}_3]}$

La vitesse de réaction r , est donnée par :

$r = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2V_2 + V_1 - V_{-1}$

avec (1), on réarrange

$r = 3V_2$
 $= 3k_2 [\text{O}_2] [\text{O}^\bullet_2]$

$r = \frac{3k_2 k_1 [\text{O}_2]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}_3]}$

d. $[\text{O}_2] \uparrow \Rightarrow r \downarrow \Rightarrow \text{O}_2$ est un inhibiteur.

2. a. On a de manière immédiate

$r = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{dt}$

b. En appliquant l'AEQS à

$\text{ClO}_2^\bullet \Rightarrow \frac{d[\text{ClO}_2^\bullet]}{dt} = \frac{V_1 - V_2 + V_3 \approx 0 \quad (1)}$

$\text{ClO}_3 \Rightarrow \frac{d[\text{ClO}_3]}{dt} = \frac{V_2 - V_3 - 2V_4 \approx 0 \quad (2)}$

On en tire directement que $V_1 = 2V_4 \quad (3)$

Par combinaison linéaire de (1) avec (3), on a

$r \approx \frac{2(V_1 + V_3)}{2}$

dès $r \approx \frac{2(k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_2] + k_3 [\text{ClO}_3^\bullet] [\text{O}_3])}{2k_4} \approx 2k_1 [\text{Cl}_2] [\text{O}_2] + k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{3}{2}}$

Car (3) nous donne

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

Les radicaux étant très réactifs, on peut dire que l'étape de propagation (3) est plus rapide que l'étape d'arrimage (1)

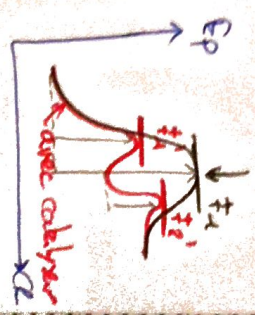
donc $V_1 \ll V_3$

$\Rightarrow r \approx \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2]^{\frac{3}{2}}$

c. Un catalyseur est une espèce qui :

- diminue l'EA des axes élémentaires
- engendre de nouveaux IE catalysant EA globale
- n'apparaît pas dans l'éq-bilan : $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$

$d.f. = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \Rightarrow EA = EA_3 + \frac{1}{2} EA_1 - \frac{1}{2} EA_4$



Sans catalyseur