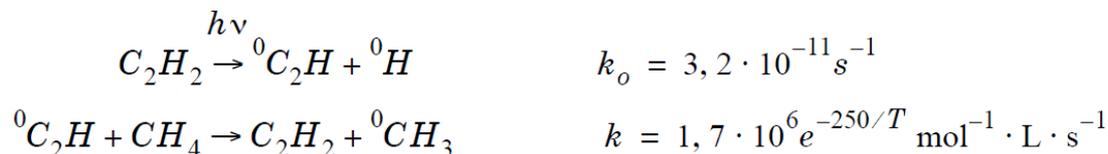


Premier problème : cinétique chimique

II.B - Dissociation photocatalysée par l'acétylène

Autour de 250 km d'altitude, les photons sont principalement absorbés par l'acétylène C_2H_2 . Il se produit alors le mécanisme suivant :



où la température T est exprimée en Kelvin.

II.B.1) Calculer l'énergie d'activation E_a de la seconde étape du mécanisme.

Par définition de l'énergie d'activation : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$. Nous avons donc numériquement $\frac{E_a}{R} = 250 \text{ K}$,
soit : $E_a = 250 \times 8,314 = 2,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

II.B.2) Quelle est l'équation-bilan de la réaction correspondant à ce mécanisme ?

C_2H_2 et le radical 0C_2H sont des intermédiaires réactionnels et le bilan s'écrit : $CH_4 = {}^0CH_3 + {}^0H$

II.B.3) On cherche à exprimer $[CH_4]$ en fonction du temps. Pour cela on part d'une atmosphère principalement composée de diazote (pression totale $P_t = 0,5 \text{ mbar}$, température $T = 175 \text{ K}$). L'atmosphère contient 3 % de méthane et $2 \cdot 10^{-4}$ % d'acétylène (en mol). La seconde étape du mécanisme est suffisamment rapide par rapport à la première pour que l'on puisse considérer la concentration en acétylène comme constante.

a) Montrer que la vitesse de disparition v_{dis} du méthane ne dépend que de k_o et de $[C_2H_2]$.

La vitesse de disparition du méthane est donnée par la loi cinétique de la deuxième réaction :

$$v_{\text{dis}} = -\frac{d[CH_4]}{dt} = k[{}^0C_2H][CH_4]$$

En appliquant le principe de *Bodenstein* aux intermédiaires réactionnel 0C_2H et C_2H_2 , nous

$$\text{obtenons : } \frac{d[{}^0C_2H]}{dt} = -\frac{d[C_2H_2]}{dt} = +k_o[C_2H_2] - k[{}^0C_2H][CH_4] = 0$$

Nous en déduisons : $v_{\text{dis}} = k[{}^0C_2H][CH_4] = k_o[C_2H_2]$ CQFD

b) Calculer le temps t_1 en années qu'il faut pour observer la disparition du méthane.

La concentration en acétylène est constante. Nous pouvons l'exprimer en fonction du titre molaire $x_{C_2H_2} = 2 \cdot 10^{-4} \% = 2 \cdot 10^{-6}$ donné dans l'énoncé :

$$[C_2H_2] = \frac{n_{C_2H_2}}{V} = \frac{P_{C_2H_2}}{RT} = x_{C_2H_2} \frac{P_t}{RT} \quad \text{et donc} \quad \frac{d[CH_4]}{dt} = -k_o[C_2H_2] = -k_o x_{C_2H_2} \frac{P_t}{RT}$$

La loi de disparition du méthane est une loi affine du temps :

$$[CH_4] = [CH_4]_0 - k_0 x_{C_2H_2} \frac{P_t}{RT} t = \frac{P_t}{RT} (x_{0CH_4} - k_0 x_{C_2H_2} t)$$

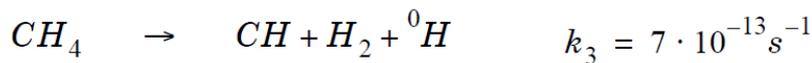
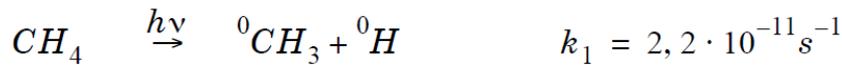
Le temps t_1 au bout duquel le méthane aura disparu est donc : $t_1 = \frac{1}{k_0} \frac{x_{0CH_4}}{x_{C_2H_2}}$

$$\text{Application numérique : } t_1 = \frac{1}{3,2 \cdot 10^{-11}} \frac{0,03}{2 \cdot 10^{-6}} = 4,7 \times 10^{14} \text{ s} = 1,5 \times 10^7 \text{ ans} = 15 \text{ millions d'années}$$

Ce processus n'intervient donc que très peu dans la disparition du méthane.

II.C - Dissociation directe du méthane

À des altitudes supérieures à 350 km, la photolyse du méthane est directe et selon trois voies possibles :



II.C.1) Déterminer l'expression de la vitesse de disparition du méthane.

Chacun des trois processus est d'ordre 1 par rapport au méthane : $\frac{d[CH_4]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[CH_4]$

II.C.2) En déduire l'expression de la concentration en méthane en fonction de temps (On notera $[CH_4]_0$ la concentration initiale en méthane).

Par intégration : $[CH_4] = [CH_4]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$

II.C.3) Calculer le temps t_2 en années au bout duquel 99,9 % du méthane est dissocié.

$$e^{-(k_1+k_2+k_3)t_2} = 0,1\% = 10^{-3} \text{ donc } t_2 = \frac{3 \ln 10}{k_1 + k_2 + k_3}$$

$$\text{Application numérique : } t_2 = \frac{3 \ln 10}{2,2 \cdot 10^{-11} + 2,5 \cdot 10^{-11} + 7 \cdot 10^{-13}} = 1,45 \times 10^{11} \text{ s} = 4,6 \times 10^3 \text{ ans}$$

II.C.4) L'âge de Titan est d'environ $4 \cdot 10^9$ ans. Qu'en déduisez-vous quant à la présence de méthane dans l'atmosphère de Titan de son origine à nos jours ?

Le méthane initialement présent sur Titan a totalement disparu. La présence de 3 % de méthane dans l'atmosphère de Titan témoigne de l'existence d'un apport continu de ce gaz par des processus chimiques qui restent à découvrir.

Remarque : l'un de ces processus était étudié dans la suite de l'énoncé.