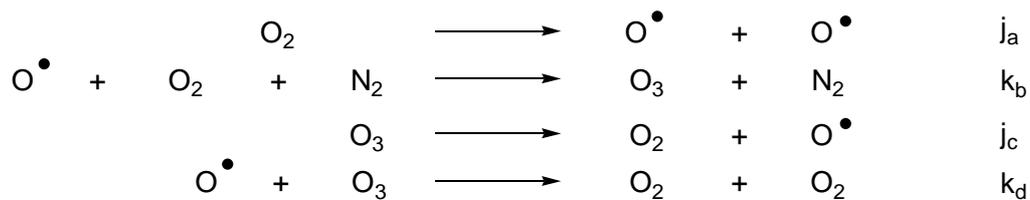


### Problème I-5 : Etude de la destruction de la couche d'ozone

#### Énoncé

La présence d'un "trou d'ozone" dans l'atmosphère terrestre a fait prendre conscience du rôle fondamental joué par cette molécule comme bouclier contre le rayonnement ultra-violet particulièrement dangereux pour les organismes vivants. Cette molécule, formée de trois atomes d'oxygène, a été l'objet de nombreuses recherches, tant sur le plan structural que du point de vue de sa réactivité chimique. **On supposera, dans tout le problème, que les gaz ont un comportement de gaz parfaits.**

Le cycle de formation et de destruction de l'ozone dans la haute atmosphère peut être compris sur la base d'un modèle réactionnel reposant sur 4 processus élémentaires simultanés de constantes de vitesses  $j_a$ ,  $k_b$ ,  $j_c$ ,  $k_d$  :



Dans tout le problème, on adoptera impérativement les conventions suivantes pour les différentes concentrations :

$n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  et  $n_N$  respectivement les quantités par unité de volume d'oxygène (atomes  $\text{cm}^{-3}$ ), de dioxygène (molécules  $\text{cm}^{-3}$ ), d'ozone (molécules  $\text{cm}^{-3}$ ) et de diazote (molécules  $\text{cm}^{-3}$ )

**NB :** Quelle que soit l'altitude où les mesures sont effectuées (0 ou 15 km), les expériences donnent les résultats suivants :

- les concentrations en atomes d'oxygène O et en molécules d'ozone  $\text{O}_3$  sont négligeables devant celle de molécules de dioxygène  $\text{O}_2$  ;
- la concentration en dioxygène reste indépendante des réactions chimiques qui interviennent ;
- le rapport des concentrations en dioxygène  $\text{O}_2$  et diazote  $\text{N}_2$  reste égal à 0,25, rapport indépendant des réactions chimiques qui interviennent et de l'altitude.

1- Situer l'oxygène et l'azote dans le tableau périodique.

2- Donner la formule de Lewis du dioxygène et les formes mésomères les plus probables de l'ozone.

- 3- Quelle est la concentration de dioxygène (en molécule  $\cdot\text{cm}^{-3}$ ) dans l'atmosphère au niveau de la mer à 300K en appliquant la loi des gaz parfaits ?
- 4- Est-il fréquent de rencontrer des réactions trimoléculaires telles que (b) ? Pourquoi ?
- 5- Etablir les lois de vitesse donnant l'évolution des dérivés de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  par rapport au temps, à une altitude donnée (15 km), en fonction des concentrations et des constantes de vitesse.

*Par la suite, tous les calculs seront effectués pour le système chimique envisagé à cette altitude.*

- 6- Quel est le rôle du diazote dans la réaction (b) ?
- 7- Ce modèle cinétique complexe ne peut être résolu de façon exacte que par des méthodes d'intégration numériques. A partir des observations atmosphériques et des mesures effectuées en laboratoire, il est cependant possible d'introduire une série d'approximations qui permettent d'arriver à un résultat significatif. Que peut-on dire des ordres de grandeurs des variables  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  ?
- 8- Par ailleurs les expériences de laboratoire indiquent que :
  - les contributions des réactions (a) et (d) à la loi de vitesse donnant l'évolution de l'oxygène atomique peuvent être négligées en première approximations devant celles des réactions (b) et (c), c'est-à-dire que  $j_a n_2 \ll j_c n_3$  ;
  - $k_d n_3 \ll k_b n_2 n_N$  et de plus la concentration d'oxygène atomique atteint sa valeur d'équilibre quasi-instantanément.

En déduire l'expression de  $n_1$  en fonction de  $j_c$ ,  $n_3$ ,  $k_b$  et  $n_2$ .

- 9- Montrer que le fait d'éliminer les réactions (a) et (d) conduirait à des résultats erronés. Pour s'en rendre compte, établir le bilan chimique et montrer que les réactions (a) et (d) doivent être conservées.
- 10- On considère maintenant le système complet avec les 4 actes élémentaires. Ecrivez la relation donnant la somme des variations des concentrations des composants mineurs,  $n_1$  et  $n_3$  en fonction du temps.  
On suppose que  $n_1$  atteint sa valeur d'équilibre quasi-instantanément : en déduire une expression simple de la loi d'évolution de la concentration en ozone  $n_3$  en fonction du temps.  
Montrer qu'elle tend vers une valeur limite dont vous donnerez l'expression en fonction de  $j_a$ ,  $j_c$ ,  $k_b$ ,  $k_d$  et  $n_2$  (on supposera que la concentration d'ozone est nulle au temps  $t = 0$ ).

11- A l'aide des valeurs de la table 1, calculer la valeur limite de la concentration en ozone à 15 km d'altitude.

Altitude/km	$n_2$ (moléc cm <sup>-3</sup> )	$j_a$ (s <sup>-1</sup> )	$j_c$ (s <sup>-1</sup> )	$k_b$ (cm <sup>6</sup> moléc <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_d$ (m <sup>3</sup> moléc <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
15	$1,0 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$

**Table 1** : Concentration de dioxygène et constantes de vitesse

12- Le développement des vols supersoniques prévus à 15 km d'altitude va injecter dans l'atmosphère des oxydes d'azote provenant des gaz d'échappement des réacteurs. L'action sur l'ozone peut être modélisée de façon simple par les deux réactions suivantes :



Sans même considérer les valeurs des constantes de vitesse, quelle conséquence pouvez vous prévoir sur la couche d'ozone protectrice ?

*Données numérique et analytique supplémentaires :*

- Nombre d'Avogadro  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23}$  ;
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$
- Solution de l'équation différentielle, avec la condition initiale  $x = 0$  à  $t = 0$  :

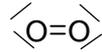
$$\frac{dx}{dt} = B - Ax^2 ;$$

$$x = \sqrt{\frac{B}{A}} \frac{1 - e^{-2\sqrt{AB}t}}{1 + e^{-2\sqrt{AB}t}}$$

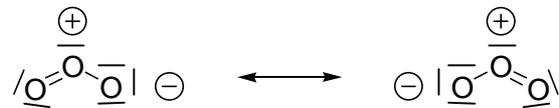
**Correction :**

1- L'oxygène (6 électrons de valence) se trouve dans la 6<sup>ième</sup> colonne et l'azote (5 électrons de valence) dans la 5<sup>ième</sup> colonne de la seconde période.

2- La formule de Lewis du dioxygène est :



Les formes mésomères les plus probables de l'ozone sont :



3- En appliquant la loi des gaz parfaits et en considérant que l'air est constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote (rapport de 0,25), la concentration de dioxygène vaut :

$$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{p_{\text{O}_2}}{R \cdot T} = \frac{0,2 \cdot 10^5}{8,3 \cdot 300} = 8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$$

4- Les réactions trimoléculaires telles que (b) sont rares car la probabilité de rencontre (choc) simultanée de 3 molécules est très faible.

$$5- \frac{dn_1}{dt} = 2 \cdot j_a \cdot n_2 - k_b \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_N + j_c \cdot n_3 - k_d \cdot n_1 \cdot n_3$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -j_a \cdot n_2 - k_b \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_N + j_c \cdot n_3 + 2 \cdot k_d \cdot n_1 \cdot n_3$$

$$\frac{dn_3}{dt} = k_b \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_N - j_c \cdot n_3 + k_d \cdot n_1 \cdot n_3$$

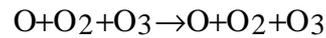
6- Le diazote sert de partenaire de choc dans la réaction (b) (formation de liaison, le diazote récupère l'énergie).

7-  $n_1 \ll n_2$  et  $n_3 \ll n_2$  car les atomes d'oxygène et l'ozone sont des espèces instables chimiquement, assimilés ici à des intermédiaires de réaction, notamment pour les atomes d'oxygène.

8-  $\frac{dn_1}{dt} \approx -k_b \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_N + j_c \cdot n_3 \approx 0$  d'après les hypothèses de l'énoncé.

$$\text{donc } n_1 \approx \frac{j_c \cdot n_3}{k_b \cdot n_2 \cdot n_N} \approx \frac{j_c \cdot n_3}{4 \cdot k_b \cdot n_2^2}$$

9- Le fait d'éliminer les réactions (a) et (d) conduit à des résultats erronés, car il n'y aurait pas de transformations chimiques :



Les réactions (a) et (d) doivent donc être conservées.

10-  $\frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_3}{dt} = 2 \cdot j_a \cdot n_2 - k_d \cdot n_1 \cdot n_3 \approx \frac{dn_3}{dt}$

$$\text{donc } \frac{dn_3}{dt} \approx 2 \cdot j_a \cdot n_2 - \frac{k_d \cdot j_c}{2 \cdot k_b \cdot n_2^2} \cdot n_3$$

Cette équation différentielle s'intègre en :

$$n_3 \approx 2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_b \cdot n_2^2}{k_d \cdot j_c}} \cdot \frac{1 - \exp\left\{-2 \cdot \sqrt{\frac{j_a \cdot j_c \cdot k_d n_2^2}{k_b \cdot n_2}} \cdot t\right\}}{1 + \exp\left\{-2 \cdot \sqrt{\frac{j_a \cdot j_c \cdot k_d n_2^2}{k_b \cdot n_2}} \cdot t\right\}}$$

11-  $n_3^{lim} \approx 2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_b \cdot n_2^2}{k_d \cdot j_c}} = 10^{12} \text{ moléc cm}^{-3}$ .

12- Il s'agit d'une réaction en chaîne : la destruction de la couche d'ozone sera importante car le monoxyde d'azote est régénéré !