Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-28

Exercice Complémentaire : Couche d'ozone

L'ozone est une variété de l'oxygène instable à température ambiante. Il est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, formant dans la stratosphère une couche d'ozone entre 13 et 40 km d'altitudequi intercepte plus de 97 % des rayons ultraviolets du soleil. Le but de cet exercice est d'étudier le mécanisme de décomposition de l'ozone et l'influence de chlorofluorocarbures (C.F.C.) sur cette décomposition. Les CFC sont des alcanes dans lesquels tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor ou de chlore. ILs sont utilisés dans l'industrie des mousses ou des nettoyants industriels.

1 L'ozone est thermodynamique instable. Il peut se décomposer, en l'absence de catalyseur suivant la réaction très lente : $2 O_3(g) \longrightarrow 3 O_2(g)$, pour laquelle on propose le mécanisme suivant :

$$O_3 \xrightarrow{\overline{k_1}} O_2 + O$$
 (1)

$$O_3 + O'' \xrightarrow{k_2} 2 O_2 \tag{2}$$

- a Quel est le problème actuel lié à la décomposition de l'ozone?
- b Identifier les intermédiaire(s) réactionnel(s) dans le mécanisme précédent.
- c En considérant qu'on peut appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels, déterminer la vitesse globale de la réaction en fonction de $[O_2]$, $[O_3]$ et des constantes de vitesse.
- d On dit que le dioxygène joue le rôle d'inhibiteur de cette réaction. Justifier cette affirmation.
- 2 Il y a une vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les CFC d'accroître cette destruction de l'zone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore. Le mécanisme proposé est le suivant :

$$\text{Cl}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{k_1} \text{ClO'} + \text{ClO}_2$$
 (3)

$$ClO_2 \cdot + O_3 \xrightarrow{k_2} ClO_3 \cdot + O_2$$
 (4)

$$ClO_3 \cdot + O_3 \xrightarrow{k_3} ClO_2 \cdot + 2O_2$$
 (5)

$$\text{ClO}_3$$
 + ClO_3 $\xrightarrow{k_4}$ $\text{Cl}_2 + 3 \, \text{O}_2$ (6)

Le radical ClO formé dans la réaction (4) se détruit sans participer à la suite de la réaction.

a Déterminer l'expression de la vitesse de décomposition de l'ozone (le mécanisme n'étant pas complet, il n'est pas possible d'appliquer l'AEQS à ClO'.

b Montrer que, moyennant une approximation que l'on précisera, la vitesse de décomposition de l'ozone peut s'écrire :

$$v_{d,O_3} = k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [Cl_2]^{\frac{1}{2}} [O_3]^{\frac{3}{2}}$$
 (7)

- c Qu'appelle-t-on un catalyseur? Expliquer à l'aide d'un schema énergétique le mode d'action d'un catalyseur. Justifier le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.
- d La réaction vérifie la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.