

Lycée Baimbridge, MP 2026-2027

à rendre pour le 15 octobre 2026

Physique Chimie

DM 7

Etude de l'atmosphère de Titan (Centrale MP 2009)

En 2005, la mission Cassini-Huygens a permis d'obtenir de nouvelles connaissances sur le système planétaire de Saturne. La sonde Huygens a traversé l'atmosphère de Titan, un des satellites de Saturne.

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est le seul satellite du système solaire à posséder une atmosphère dense. Dans certaine théories sur l'histoire de Titan, son atmosphère primitive, riche en ammoniac NH_3 et en méthane CH_4 , se trouvait initialement à une température d'environ 250°C , puis a connu un lent refroidissement. L'irradiation de cette atmosphère primitive par les solaires et les rayons cosmiques aurait rapidement dissocié l'ammoniac. Dans les basses couches, moins irradiées, l'ammoniac est resté en équilibre chimique avec du dihydrogène et du diazote. On se propose d'étudier quelques aspects de cet équilibre gazeux, en supposant une pression constante $P = 1 \text{ bar}$ (sauf en Q7).

Données thermodynamiques à 298 K :

- $\Delta_f H^0$: enthalpie standard de formation,
- S^0 : entropie molaire standard,
- C_p^0 : capacité thermique molaire standard à pression constante.

Composés	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 46, 1	-	-
$S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	192, 5	191, 6	130, 7
$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	32, 8	29, 1	28, 8



1 Une réaction de dissociation de l'ammoniac

On étudie la réaction de dissociation de l'ammoniac en dihydrogène et diazote :



□ **1** – Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de réaction à 298 K : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

□ **2** – Lors du refroidissement de l'atmosphère de Titan, dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il ?

□ **3** – Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction à 298 K : $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$. Justifier simplement son signe.

□ **4** – On définit la température d'inversion T_i par $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$. Calculer T_i en supposant l'enthalpie et l'entropie standard de réaction indépendantes de la température. Que peut-on dire de l'équilibre pour $T > T_i$ et pour $T < T_i$?

Au tout début du refroidissement de l'atmosphère de Titan, on suppose que la température vaut 500 K et qu'il n'y a que de l'ammoniac dans la zone d'étude. L'équilibre chimique s'établit à cette température, puis se maintient pendant le refroidissement, supposé très lent.

□ **5** – L'équilibre étant atteint, établir une équation liant la constante d'équilibre K° de la réaction et le taux de dissociation de l'ammoniac, défini par $\alpha = \frac{n_d}{n_i}$ où n_d est la quantité d'ammoniac dissociée, et n_i est la quantité d'ammoniac initiale.

□ **6** – Calculer α à 500 K, puis à 298 K. Comparer aux résultats des questions 2 et 4. D'après ce modèle, l'ammoniac est-il préservé au cours du refroidissement dans la zone étudiée ?

□ **7** – Actuellement on pense que l'ammoniac s'est dissocié essentiellement dans la zone étudiée ci-dessus. En supposant qu'une évolution de la pression est responsable de cela, dans quel sens s'est-elle produite ?

2 Dissociation du méthane

L'atmosphère de Titan contient également du méthane en abondance, qui condense pour former des nuages ou des précipitations sous forme de pluies d'hydrocarbures, comme indiqué sur la figure ci-dessous. Il existe néanmoins un certain nombre de réactions qui consomment le méthane de l'atmosphère de Titan, et nous nous proposons ici d'étudier la durée de vie du méthane dans l'atmosphère de Titan.

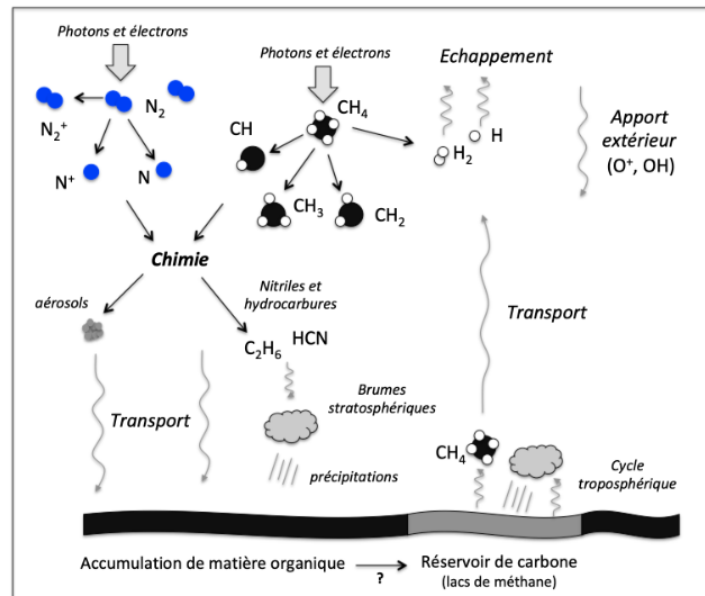
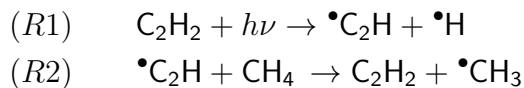


Figure 1: Le cycle du carbone sur Titan. Source : Cours de Michel Dobrijevic, Université de Bordeaux.

2.1 Dissociation photocatalysée par l'acétylène

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



où $h\nu$ représente un photon et les constantes de vitesse des deux réactions sont données par :

$$\begin{cases} k_1 = 3.2 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1} \\ k_2 = 1.7 \cdot 10^6 e^{-T_0/T} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases} \quad (2)$$

avec $T_0 = 250 \text{ K}$. Les réactions sont d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs.

□ 8 – Proposer une formule de Lewis pour chacun des composés intervenant dans les équations. Que signifie le point sur les formules chimiques de $\bullet H$, $\bullet C_2H$ et $\bullet CH_3$? Expliquer pourquoi ces trois espèces sont très réactives.

□ 9 – Calculer l'énergie d'activation E_a de la seconde étape du mécanisme.

□ 10 – Quelle est l'équation-bilan de la réaction correspondant à ce mécanisme ?

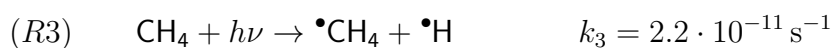
On cherche à exprimer $[\text{CH}_4]$ en fonction du temps. Pour cela on part d'une atmosphère principalement composée de diazote (pression totale $P_t = 0.5 \text{ mbar}$, température $T = 175 \text{ K}$). L'atmosphère contient 3 % de méthane et $2 \cdot 10^{-4} \%$ d'acétylène (en fractions molaires). 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.

□ **11** – Montrer que la vitesse de disparition du méthane ne dépend que de k_1 et de $[\text{C}_2\text{H}_2]$.

□ **12** – Calculer le temps en années qu'il faut pour observer la disparition du méthane.

2.2 Dissociation directe du méthane

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



Les réactions sont toutes les deux d'ordre 1.

□ **13** – Déterminer l'expression de la vitesse de disparition du méthane.

□ **14** – En déduire l'expression de la concentration en méthane en fonction de temps. On notera $[\text{CH}_4]_0$ la concentration initiale en méthane.

□ **15** – Calculer le temps t_2 en années au bout duquel 99.9 % du méthane est dissocié.

□ **16** – L'âge de Titan est d'environ 4 milliards d'années. A partir de l'ensemble des réponses à cette partie, qu'en déduisez-vous quant à la présence de méthane dans l'atmosphère de Titan de son origine à nos jours ?

En pratique, on observe que l'atmosphère de Titan est riche en méthane même aujourd'hui, ce qui indique qu'il existe une source de méthane dont la nature est encore débattue par la communauté scientifique. Une des sources possibles de méthane sur Titan correspondrait à la présence d'un réservoir de clathrates de méthane (structure de molécules d'eau formant des cages dans lesquelles des molécules de méthane sont piégées) dans sa croûte.