

TDN°01 ; Gaz à effet de serre**1/**

- (a) Citer 5 des principaux gaz à effet de serre.
- (b) Classer ces molécules selon une efficacité décroissante, molécule pour molécule, en *tant que gaz à effet de serre*.
- (c) Quelle est l'influence, à long terme, de la *durée de vie dans l'atmosphère de ces molécules* sur leur efficacité en tant que gaz à effet de serre ?

2/

Soit deux gaz à effet de serre de l'atmosphère *terrestre*, ayant le même coefficient d'absorption de $10^4 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, l'un à $\lambda_1 = 10 \mu\text{m}$ et l'autre à $\lambda_2 = 3 \mu\text{m}$. Lequel a-t-il l'effet le plus important ? Pourquoi ? On rappelle que la Terre peut être considérée comme un corps noir à env. 300°K

3/

Quelles sont les principaux *puits* et *sources* dans le cycle du carbone sur notre planète?

Réponse TDN°01 : Gaz à effet de serre

1/ Réponse

- (a) CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC, O_3 (et H_2O)
- (b) CFC (presque 10000 fois plus que le CO_2 > N_2O (environ 200 fois plus) > CH_4 (environ 20 fois plus) > CO_2 (la référence))
- (c) Plus une molécule a une durée de vie longue, plus elle aura d'effet. Si une molécule a une petite durée de vie, son effet sera essentiellement locale, car elle ne pourra pas diffuser très loin (sera détruite plus tôt...).
- De plus, une fois qu'elle est détruite (transformée, déposée, stockée, etc...) la molécule ne peut évidemment plus participer à l'effet de serre.

2/ Réponse

Le gaz absorbant à la longueur d'onde de $\lambda_1 = 10 \mu\text{m}$ aura un effet beaucoup plus prononcé, en effet cela correspond au maximum des radiations émises depuis la terre (la plupart des infrarouges rayonnés par la surface terrestre ont cette longueur d'onde) .

Si on observe plus en détail le spectre radiatif terrestre, on s'aperçoit qu'il est quasiment identique à celui d'un corps noir à 300°K (un hypothétique objet chauffé à 300°K émet ce spectre théorique ...).

3/ Réponse

Sources	Puits
<ul style="list-style-type: none"> - La déforestation - Les rizières (CH_4) - Les transports et industries - Les bovins - Les décharges - La décomposition 	<ul style="list-style-type: none"> - Réaction à la surface de l'océan puis fixation sous forme de carbonates de calcium - Réactions du CH_4 avec OH - La photosynthèse

4/ Réponse

Une augmentation de la température globale moyenne aura comme effet, par exemple, une montée du niveau de la mer, la fonte des glaces et glaciers, des changements (ou perturbations) des courants marins et des zones de végétation.

Pour lutter contre cet effet de serre augmenté par des facteurs anthropogènes, on pourrait par exemple réduire les émissions des gaz à effet de serre (réduction du chauffage et des transports utilisant des carburants fossiles) ou bien en stocker une grande quantité par injection du CO_2 extrait de l'atmosphère dans les couches rocheuses imperméables lors de l'extraction du pétrole (de plus cela augmenterait l'efficacité de l'extraction) ou le stocker dans des usines de charbon et s'y fixe en libérant du CH_4 qui peut être utilisé comme gaz de ville)

Eviter la déforestation par brûlis qui libère des quantités de carbone non négligeables

Changer de source d'énergie pour le chauffage à l'électricité

Mettre hors tension des appareils électriques non utilisés

...etc.

TDN°02 ; Les pluies acides

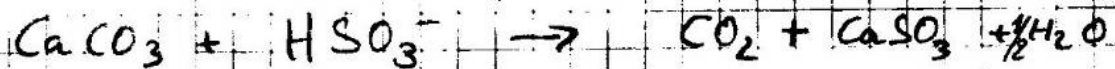
1. Quels sont les principaux effets des pluies acides sur : (a) les humains
(b) les écosystèmes (végétation, lacs riches ou non en calcaire...) (c) le bâtiments.
2. (a) Quelles sont les deux molécules qui constituent les principaux polluants gazeux à la source des pluies acides? A quels acides mènent-elles finalement?
(b) Expliquer comment ces deux acides sont formés dans l'atmosphère: donner, pour chaque acide:
 - un mécanisme chimique de formation en *phase homogène* (réactions entre gaz) et
 - un mécanisme impliquant des réactions *hétérogènes*.
3. Rejets de NO :
Donner un exemple de molécule que l'on peut injecter dans une cheminée pour réduire le NO présent en azote. Donner la réaction (équilibrée !) correspondante.
4. Brûlage d'un charbon riche en soufre et utilisation de charbon en métallurgie:
Décrivez les procédés suivant d'élimination/réduction des émissions de SO₂ dans le cadre des utilisations mentionnées:
 - (a) séparation de la pyrite de fer (FeS) du carbone par flottation à l'huile (description détaillée) ;
 - (b) lavage à contre-courant des fumées par NaOH ou CaCO (description détaillée) ;
 - (c) dilution des fumées au moyen d'une haute cheminée (Sudbury) (description générale) .
5. Centrale électrique au charbon:
Décrire en détaille *brûlage du charbon dans un réacteur à litfluidisé* alimentant en chaleur une centrale électrique.

Réponse TDN°02 ; Les pluies acides

1) a) Les pluies acides agissent sur la santé des humains, car elles sont fortement irritantes pour les voies respiratoires.

b) L'augmentation de l'acidité des sols empêche la germination et la croissance des graines. Un pH de 3,5 conduit à la destruction des feuilles et donc à la mort des plantes.

Dans les lacs à fond calcaire (ou de craie), le pH est stable, tant qu'il y a assez de CaCO_3 présent au fond pour réagir \Rightarrow effet tampon. Le pH reste stable à $\text{pH} = 7$.



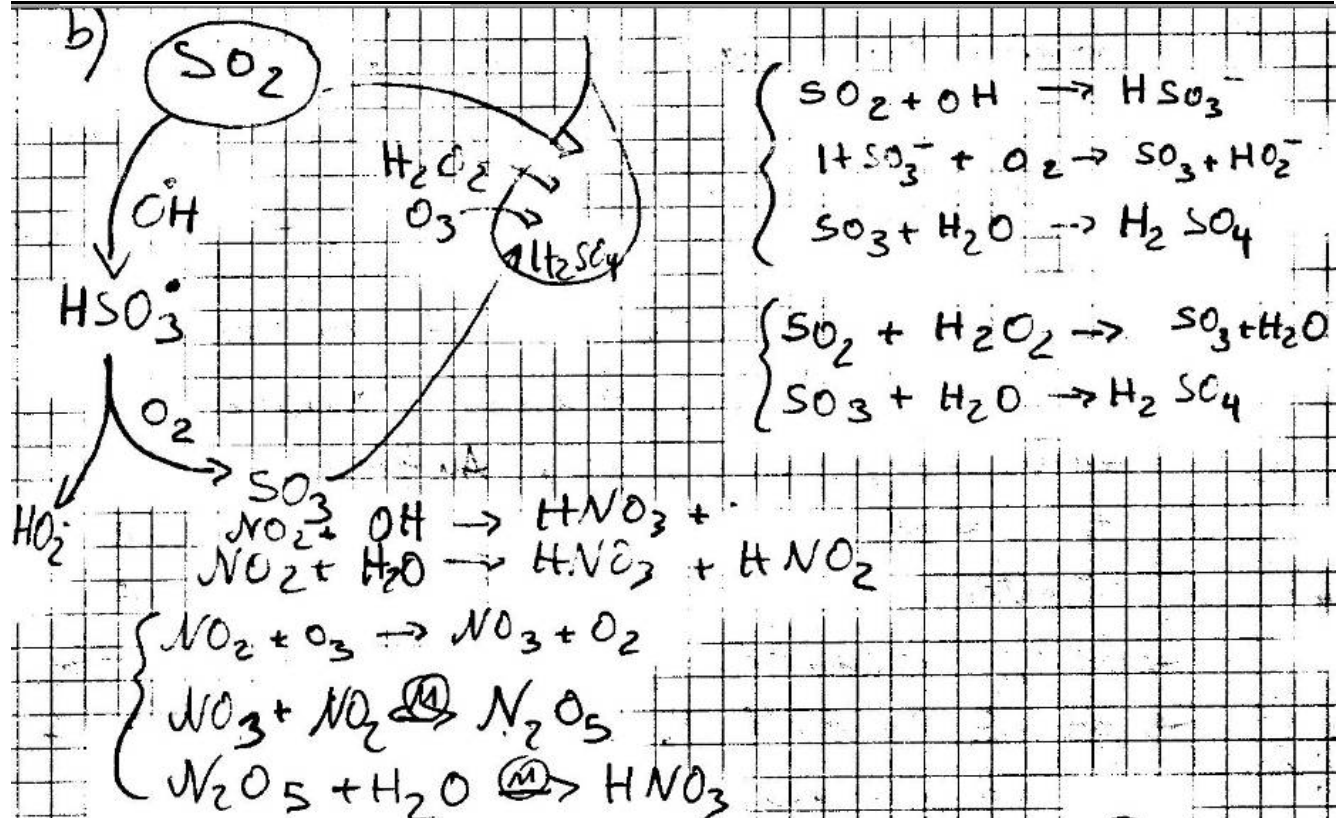
Alors que dans les lacs à fond non-calcaire (granitique, p. ex), l'acidité augmente et donc le pH diminue. Au fur et à mesure que le pH diminue ($\text{pH} 6 \rightarrow \text{pH} 4$) les espèces vivantes dans le lac meurent ($\text{pH} 6$ escargots et crustacés \rightarrow $\text{pH} 5,5$ salmonides \rightarrow $\text{pH} 5$ perches et brochettes \rightarrow $\text{pH} 4,5$ anguilles). Lorsque le pH atteint 4, il n'y a plus aucune vie dans le lac. L'eau sera limpide, mais au fond se forme une couche de 50 cm de mousse blanche.

c) Les bâtiments (calcaire + métaux) sont attaqués par les pluies acides qui dissolvent le calcaire et qui s'écoule dans l'eau.

Exercice 2:

- a) il s'agit du SO_2 et des NO_x (principalement le NO) qui forment le H_2SO_4 et le HNO_3 (acide sulfurique) (acide nitrique) le CO_2 dans l'air réagit aussi, mais l'acide qu'il forme est un acide faible, qui se dissout moins bien dans l'eau, son influence est donc moindre (mais fait que le pH des pluies non acides est d'environ 5,6, et non 7 = neutre)

b)

Exercice 3:

On peut réduire le NO_x en azote en injectant de l'ammoniac (NH_3) ou de l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)

réaction ?

Exercice 4:

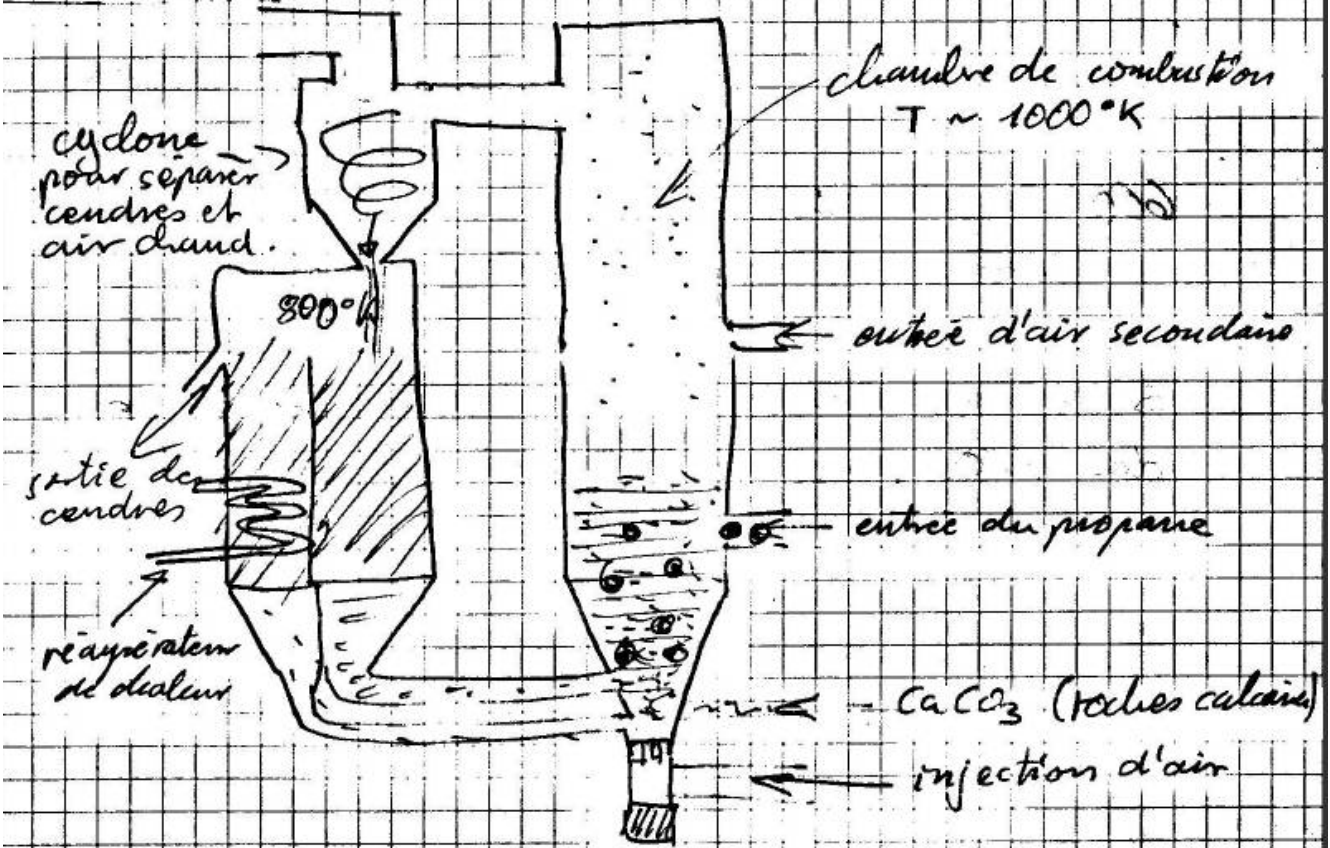
- a) la séparation par flottation à l'huile de la pyrite FeS du charbon se fait des différences de densité entre ces deux molécules.

On crée une émulsion d'eau et d'huile et on y ajoute un surfactant pour former une mousse (les proportions définissent la densité du "liquide"), sur laquelle on fait flotter le charbon contenant du FeS réduit en poussière très fine. Comme le FeS est plus lourd que le charbon, la pyrite précipite, alors que le charbon flotte. On le récupère donc à la surface avec une teneur en soufre très réduite (il reste encore du soufre lié directement au carbone qu'on ne peut pas séparer par cette méthode, il y aurait possibilité d'utilisation de certains micro-organismes pour enlever aussi ce soufre ...)

b) le lavage des fumées à contre courant avec du NaOH , une base forte,

c) la dilution des fumées au moyen d'une haute cheminée, comme à Sudbury, consiste à réduire la concentration du SO_2 présent dans les gaz à la sortie de la chambre de combustion par adjonction d'air. Ainsi il faut diluer de 50% les gaz à Sudbury entre la sortie des gaz et la sortie de la cheminée pour être en dessous des valeurs légales. La cheminée de Sudbury fait 400 m de haut pour éviter les retombées de SO_2 lors de périodes avec une inversion de gradient de température qui plafonnaient en moyenne à 300 m d'altitude lors des périodes hivernales.

Exercice 5 :



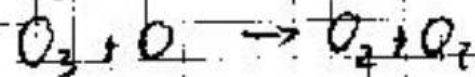
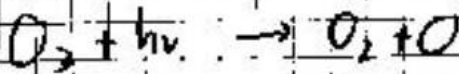
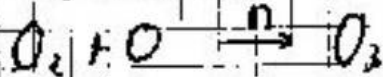
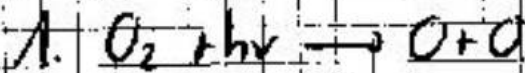
le charbon entre dans un lit fluidisé de pierre calcaire grâce à l'adjonction d'air sans pression. Ce procédé garde la température de combustion homogène et inférieure à 850°C , pour éviter la formation de NO_x . Le SO_2 formé lors de la combustion réagit immédiatement avec le CaCO_3 des calcaires qui, sous l'effet de la chaleur se dissocie en CaO et CO_2 . Les fines particules de charbon chaud s'élèvent et sont séparées de l'air chaud grâce à la force centrifuge dans un cyclone. Les cendres chaudes tombent dans une

deuxième chambre de combustion sur lit fluidisé, où elles chauffent un échangeur de chaleur à eau. La vapeur d'eau, en se détendant, entraîne ensuite une turbine qui produit l'électricité.

Il faut essayer, pour que ce procédé garde son sens, de garder la température entre 600°C et 850°C . Pour des températures inférieures, il y a formation de monoxyde de carbone (toxique) et pour des températures supérieures l'azote de l'air réagit et forme des NO_x , responsable des pluies acides.

TDN°03 : l'ozone

1. Donnez le mécanisme chimique de Chapman (4 réactions), pour *la formation d'ozone dans la stratosphère*
2. Expliquez pourquoi le *maximum de la concentration de l'ozone* se situe vers 20 km d'altitude
3. Par quel mécanisme s'est formé, à l'origine, *l'oxygène* de l'atmosphère terrestre.
4. Quelles sont les formules chimiques des chlorofluorocarbures (CFC) suivants : Fréon 11 et Fréon 12.
5. Par quels types de molécules peut-on remplacer les CFC et pourquoi?
6. Décrivez le mécanisme de formation du trou d'ozone sur le pôle sud (facteurs météorologiques et facteurs chimiques).
7. Dans la réaction: $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$. donner au moins 2 exemples. de X
8. Décrivez les 4 couches principales de notre atmosphère.
Indiquer, *pour les deux couches les plus basses*, leur stabilité verticale globale.
9. Décrivez le mécanisme responsable, *sous nos latitudes* (station d'Arosa, p.ex.), de la diminution de la couche d'ozone stratosphérique.

Réponse TDN°03 : l'ozone

2. Au dessous de 20 km, il y a peu de photons avec une longueur d'onde inférieure à 240 nm (ils ont été stoppé par la couche d'ozone) capable de photodissocier l'O₂, il y a donc peu de molécules d'O₃ qui peuvent se former selon le mécanisme de Chapman.

Au dessus de 20 km, la pression est très faible, il y a donc moins de collision entre O₂ et O et donc moins d'ozone créé.

3. A la base, il y avait très peu, voire pas du tout, d'oxygène moléculaire dans l'atmosphère. Il était essentiellement dans les molécules de H₂O et de CO₂. Ces 2 molécules peuvent être photodissociées comme ceci :

$$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$$

$$\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$$

Mais les tracers ont tendance à se reformer, il y a donc peu d'O₂ qui a été créé de cette façon. L'autre mécanisme est la photosynthèse, mais les UV détruisent les organismes capables de la faire, ceux-ci ont donc apparu dans les océans car les UV pénètrent moins en profondeur que la lumière visible. La photosynthèse se déroule selon cette formule chimique :

$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$$

Les océans se sont donc enrichis en O_2 avant que celui-ci ne se diffuse dans l'atmosphère et crée la couche d'ozone, selon le mécanisme de Chapman, qui a permis à la vie d'apparaître à la surface en stoppant le rayonnement ultraviolet.

4. Fréon M: CCl_3F
Fréon 12: CCl_2F_2

5. On peut remplacer le CFC par des HCFC du type du CH_2F_2 ou du $CClHF_2$.

Les HCFC sont des CFC dont un halogène ou plusieurs ont été remplacé par de l'hydrogène. Cela rend possible l'attaque de cette molécule par le radical OH, puis l'oxydation par l'oxygène moléculaire qui rend cette molécule polaire et donc soluble dans l'eau.

Elle sera donc lavée dans la top de la troposphère par la pluie et n'attendra pas la stratosphère.

6. Durant l'hiver austral, le froid crée un fort vent qui tourne autour de l'Antarctique: le vortex. Celui-ci empêche les échanges d'air entre l'intérieur froid et l'extérieur moins froid. Il fait très froid car c'est la nuit polaire, il n'y a donc pas d'apport d'énergie du soleil, mais il y a toujours le rayonnement infrarouge depuis la Terre. La température tombe à $-85^\circ C$ et il y a création de PSC (polar stratospheric cloud), un nuage composé essentiellement de HNO_3 , H_2O , et H_2SO_4 .

Avec le froid, le $ClONO_2$, une espèce réservoir, et le HCl produit par la réaction entre le méthane et le chlore-chlore se condensent sur les particules du PSC.

Alors qu'à l'état gazeux, le HCl et le ClONO_2 ne réagissent pas, à la surface du PSC ils créent une molécule de Cl_2 et du HNO_3 qui retombera au sol en créant une dénitrification de l'atmosphère qui diminuera la possibilité de création d'un réservoir ClONO_2 .

À la fin du cycle, le Cl_2 est photodissocié en 2 atomes de Cl qui détruisent l'ozone, il y a création du "trou d'ozone". Avec le retour de la chaleur, le vortex disparaît et l'ozone présent dans le reste de l'atmosphère "cible" le trou d'ozone.

Cela crée provoque une diminution importante de la concentration en ozone au dessus de l'Australie ou de la Nouvelle Zélande, par exemple.

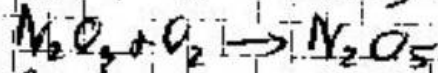
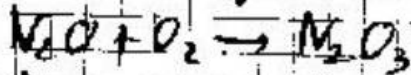
En formule chimique:

7. X est un catalyseur qui peut être: Cl , Br , NO , OH .

8. La couche la plus basse est la troposphère, au dessus il y a la stratosphère, puis la mésosphère et peut être la thermosphère.

Dans la stratosphère, il y a ~~peu de vents~~ ~~verticaux~~, les vents verticaux sont faibles, cette couche est donc mal "mélangée".

9. Sous nos latitudes, il y a beaucoup de N_2O formé par les orages. Ce N_2O réagit avec IO_2 :



Ce N_2O_5 produit retombe, il y a donc trop peu de nitrates pour créer l'espèce réservoir $ClONO_2$, qui

avec le HCl, stocke 99% du chlore dans l'atmosphère. Le mécanisme catalytique classique se produit donc à plus grande échelle.

