

Cinétique chimique

Pouvoir de réchauffement global du méthane

Outre le CO_2 , plusieurs gaz à effet de serre (GES) contribuent notablement au changement climatique. Comparer ces GES entre eux n'est pas immédiat : outre leur capacité à retenir le rayonnement, il faut également tenir compte de leur durée de vie dans l'atmosphère. En effet, un GES très puissant mais qui se dégrade très rapidement peut avoir moins d'influence sur le réchauffement à long terme qu'un GES moins puissant mais à longue durée de vie.

Le pouvoir de réchauffement global PRG¹, étudié dans cet exercice, est un indicateur simple permettant cette comparaison, proposé par le GIEC au début des années 1990 et largement utilisé depuis. Le PRG d'un GES X à un horizon temporel τ est défini par

$$\text{PRG}(X, \tau) = \frac{A_X \int_0^\tau m_X(t) dt}{A_{\text{CO}_2} \int_0^\tau m_{\text{CO}_2}(t) dt} = \frac{A_X \langle m_X \rangle_\tau}{A_{\text{CO}_2} \langle m_{\text{CO}_2} \rangle_\tau}$$

où A_X et A_{CO_2} sont les efficacités radiatives du GES et du CO_2 , qui quantifient leur capacité à retenir le rayonnement, et $m_X(t)$ et $m_{\text{CO}_2}(t)$ la masse restant au bout d'une durée t suite à l'émission d'une même masse m_0 à l'instant $t = 0$. Un PRG de 10 signifie que le GES X a un impact cumulé sur la durée τ dix fois supérieur à celui d'une même masse de CO_2 émise simultanément.

Cet exercice vise à estimer le PRG du méthane CH_4 , bien plus puissant que le CO_2 ($A_{\text{CH}_4}/A_{\text{CO}_2} = 113$), mais présent en moins grande quantité dans l'atmosphère et qui s'y dégrade plus vite. Il s'agit du second GES par ordre d'importance : environ 30 % du réchauffement actuel lui est imputable. À ce titre, plus de cent pays ont pris l'engagement lors de la COP26 organisée à Glasgow en 2021 de réduire de 30 % leurs émissions de méthane d'ici 2030.

Le méthane se décompose dans l'atmosphère selon un processus complexe [1], dont la première étape consiste en une oxydation par un radical hydroxyle HO^\bullet d'équation bilan



La réaction suit une cinétique du premier ordre par rapport à chaque réactif, avec une constante cinétique k_0 . En première approche, le renouvellement des radicaux hydroxyle dans l'atmosphère peut être supposé suffisamment rapide pour que leur concentration demeure constante, de l'ordre de 10^{12} radicaux hydroxyle par m^3 d'atmosphère.

- 1 - Écrire la loi de vitesse. Identifier une constante cinétique apparente.
- 2 - Une source de méthane (puits de pétrole ou de gaz, décharge urbaine, ferme, etc.) émet à l'instant $t = 0$ une masse m_0 de ce gaz. Déterminer la masse restante $m_{\text{CH}_4}(t)$ au bout d'une durée t .
- 3 - Dans les conditions atmosphériques usuelles, il faut 8,2 ans pour que la moitié du méthane précédemment émis disparaisse [3]. En déduire la constante cinétique k_0 de la réaction, en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$.
- 4 - Calculer analytiquement l'intégrale $\mathcal{I}_{\text{CH}_4}(\tau)$ liée au méthane dans la définition du PRG.

Le cas du CO_2 est plus compliqué à traiter à la main, car plusieurs processus physico-chimiques entrent en compétition. On se tourne donc vers une approche numérique utilisant les deux fonctions ci-dessous :

- ▷ la fonction `x_CO2(t)` renvoie la valeur numérique du rapport $x_{\text{CO}_2}(t) = m_{\text{CO}_2}(t)/m_0$ pour une durée t exprimée en années [2] ;
- ▷ la fonction `I_CO2(tau)` calcule numériquement l'intégrale $\mathcal{I}_{\text{CO}_2}(\tau)/m_0$ intervenant dans la définition du PRG, l'horizon temporel τ étant là aussi exprimé en années.

```
1 | def x_CO2(t):
2 |     return 0.217 + 0.259 * np.exp(-t/172.9) + 0.338 * np.exp(-t/18.51) +
   |           0.186 * np.exp(-t/1.186)
4 | def I_CO2(tau):
```

1. Global warming power (GWP) in English

```
5 | N = 500
6 | dt = tau/N
7 | t = [i*dt for i in range(N)]
9 |
9 | ### à compléter
11 | return integrale
```

5 - En utilisant un algorithme d'intégration de votre choix (rectangle, trapèze, ou autre), compléter la fonction Python `I_CO2(tau)`.

6 - Combiner ces différentes fonctions permet de calculer le PRG du méthane en fonction de l'horizon temporel τ . On obtient la figure 1. Justifier qualitativement l'allure décroissante de la courbe. On lit parfois qu'une tonne de méthane équivaut à 25 tonnes de CO_2 : qu'en pensez-vous ?

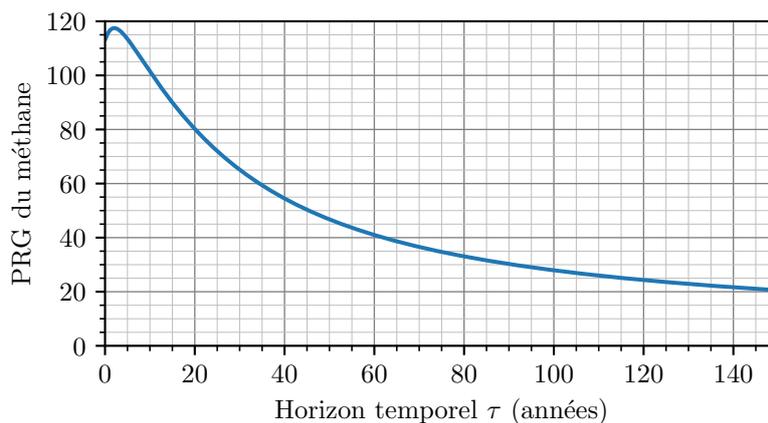


Figure 1 – PRG du méthane en fonction de l'horizon temporel.

Éléments de correction

1 La réaction étant du premier ordre par rapport aux deux réactifs, la loi de vitesse s'écrit

$$v = k_0[\text{CH}_4][\text{HO}^\bullet]$$

mais comme la concentration en radicaux hydroxyle demeure constante on peut l'écrire

$$v = k[\text{CH}_4] \quad \text{avec} \quad k = k_0[\text{HO}^\bullet].$$

2 Isolons par la pensée un volume V d'air contenant comme seul méthane celui émis par la source considérée. Établissons d'abord l'équation différentielle vérifiée par la concentration en méthane dans ce volume :

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} - \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k[\text{CH}_4] \quad \text{soit} \quad \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} + k[\text{CH}_4] = 0.$$

La concentration est alors reliée à la masse par

$$[\text{CH}_4](t) = \frac{m_{\text{CH}_4}(t)}{M_{\text{CH}_4} V}.$$

En injectant dans l'équation différentielle puis en simplifiant par $M_{\text{CH}_4} V$, on obtient

$$\frac{dm_{\text{CH}_4}}{dt} + k m_{\text{CH}_4} = 0.$$

Avec m_0 la masse initiale, cette équation se résout en

$$m_{\text{CH}_4}(t) = m_0 e^{-kt}.$$

3 Le temps de demi-vie du méthane est tel que

$$m_{\text{CH}_4}(t_{1/2}) = \frac{m_0}{2} \quad \text{soit} \quad e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \text{d'où} \quad kt_{1/2} = \ln 2.$$

Avec l'expression de la constante de vitesse apparente, on en déduit

$$k_0 = \frac{\ln 2}{t_{1/2} [\text{HO}^\bullet]} = 5 \cdot 10^{10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{an}^{-1},$$

puisque $[\text{HO}^\bullet] = 1 \cdot 10^{12} / \mathcal{N}_A = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

4 Le calcul est sans difficulté. En simplifiant directe

$$\mathcal{I}_{\text{CH}_4}(\tau) = \int_0^\tau e^{-kt} dt = \left[-\frac{1}{k} e^{-kt} \right]_0^\tau \quad \text{soit} \quad \mathcal{I}_{\text{CH}_4}(\tau) = \frac{1}{k} (1 - e^{-k\tau}).$$

5 Avec l'algorithme des trapèzes,

```

1  def I_CO2(tau) :
2      N = 500
3      dt = tau/N
4      t = [i*dt for i in range(N)]
5
6      integrale = 0
7
8      for i in range(N-1) :
9          integrale += .5*(x_CO2(t[i]) + x_CO2(t[i+1])) * dt
10
11     return integrale

```

6 Le méthane se décompose plus vite que le CO_2 , son effet est donc plus important sur des durées courtes que sur des durées longues, d'où l'allure décroissante. Dire qu'une tonne de méthane équivaut à 25 tonnes de CO_2 est abusif : ce n'est vrai qu'à un horizon d'environ un siècle. Si on se place à un horizon plus proche, par exemple 20 ans, une tonne de méthane a le même effet sur le réchauffement à cette échéance que 80 tonnes de CO_2 .

L'augmentation du PRG sur les deux premières années vient probablement d'une modélisation inadaptée aux temps courts dans les lois d'évolution des masses de CO_2 et de CH_4 .

Bibliographie

- [1] Cristina Dobreă DOLGOROUKY. « Mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyles (OH) : développement et applications en Ile-de-France ». Theses. Université Paris Sud - Paris XI, fév. 2012. URL : <https://theses.hal.science/tel-00684758>.
- [2] Jean-Louis DUFRESNE. « L'utilisation du potentiel de réchauffement global pour comparer les émissions de méthane et de CO_2 (Using global warming potential to compare methane and CO_2 emissions) ». In : *La Météorologie* 64 (fév. 2009), p. 54-58. URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00423476>.
- [3] C. SMITH et al. « The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity Supplementary Material ». In : *Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Sous la dir. de V. MASSON-DELMOTTE et al. 2021. URL : <https://www.ipcc.ch/>.