

Séance de Spécialité n° 14

Le système des carbonates dans les océans

Mots-clefs « dissolution », « érosion » et « concrétion ».

L'eau de mer est un milieu dans lequel le dioxyde de carbone, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, les ions hydrogénocarbonate, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$, et les ions carbonate, $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$, sont en équilibre permanent. On peut déterminer expérimentalement le rôle joué par ces équilibres dans la régulation de l'acidité des océans.

Points clefs :

- Savoir étalonner et utiliser un pH-mètre ;
- Connaître l'importance des couples acide/base mettant en jeu les ions hydrogénocarbonates et carbonates dans les eaux, savoir équilibrer les équations acide-bases correspondantes ;
- Comprendre l'importance du dioxyde de carbone à l'état de gaz et à l'état dissout dans ces équilibres.

1 Expérience 1 – pH d'une eau plate ou eau gazeuse

- Mesurer le pH d'une eau minérale non gazeuse et d'une eau minérale gazeuse.
- Noter les concentrations massiques en ions hydrogéné-carbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ pour les deux eaux.

a. Sur votre compte-rendu : pH mesurés, concentrations notées, et conclusion.

2 Expérience 2 – Effet de la dissolution du CO_2

- Dans deux grands béchers (typiquement de 200 mL), verser 50 mL d'eau et ajouter dans chaque quelques gouttes de bleu de bromothymol.
- Réaliser le montage ci-contre.
- Dans l'erlenmeyer, introduire environ 2 g de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$. Remplir l'entonnoir tulipe avec 5 mL d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (gants + lunettes !).
- Plonger le bulleur dans l'un des deux béchers.
- Ouvrir le robinet et vider le contenu de l'entonnoir ; refermer immédiatement le robinet. Observer.
- À l'aide du pH-mètre, mesurer le pH de l'eau dans chaque bécher.
- Rincer et sécher l'erlenmeyer.

b. Sur votre compte-rendu : pH mesurés, conclusion.



3 Expérience 3 – Identification du CO_2

- Préparer deux tubes à essais, chacun avec environ 5 mL d'eau de chaux (pas plus de la moitié du tube !).
- Dans l'erlenmeyer du montage précédent, introduire environ 4 g de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$. Comme précédemment, remplir l'entonnoir tulipe avec 5 mL d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (gants + lunettes !).
- Introduire le bulleur dans un des tubes à essais.

- Ouvrir le robinet de l'entonnoir à tulipe et vider son contenu ; refermer immédiatement. Observer. Ne pas démonter le montage qui est utilisé dans l'expérience 4.
- À l'aide d'une paille, souffler dans le second tube à essais. Observer.

c. Sur votre compte-rendu : observations pour chacun des deux tubes, et conclusion dans chaque cas.

4 Expérience 4 – Précipitation des ions carbonate en excès

- Dans l'expérience 3, maintenir le bulleur dans le tube à essais.
- Rincer et sécher l'erlenmeyer.
- Ajouter dans l'entonnoir tulipe 15 mL d'acide chlorhydrique.

drique. Ouvrir le robinet, vider le contenu et refermer le robinet. Observer.

d. Sur votre compte-rendu : observation, conclusion.

5 Expérience 5 – Milieu tamponné

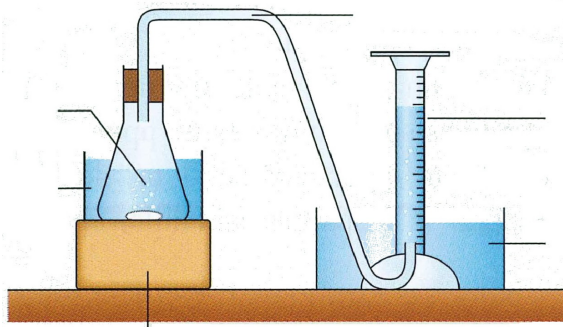
- Dans un bécher, introduire environ 50 mL d'une solution tampon carbonate. Mesurer son pH.
- Dans un second bécher, introduire 50 mL d'une solution de soude à $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Mesurer son pH.
- Réaliser, avec les deux béchers, l'expérience 2.

- Mesurer les pH finaux dans les deux béchers.

e. Sur votre compte-rendu : les quatre pH mesurés, et la conclusion.

6 Expérience 6 – Effet de la température

Objectif Établir l'influence de la température sur la solubilité du dioxyde de carbone.



- Réaliser un montage permettant de recueillir un gaz par déplacement d'eau.
- Introduire 100 mL d'eau gazeuse et boucher.
- Placer sous agitation (agiter à "4" exactement) en déclenchant le chronomètre.

- Relever les temps correspondants aux volumes récupérés, jusqu'à la fin du dégagement.
- Vider l'erlenmeyer, chauffer à 90°C , et une fois la plaque chauffante à température, relancer l'expérience.
- Tracer, pour les deux suivis, l'évolution du volume de gaz extrait en fonction du temps.

f. Déduire des graphiques les volumes vers lequel les courbes tendent.

g. Calculer la masse de CO_2 extraite dans les deux cas. Données : $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

h. En déduire l'effet de la température sur la solubilité du dioxyde de carbone. Conclure quant à l'implication sur le climat.

7 Exploitation des expériences

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide chlorhydrique et le carbonate de calcium.

2.a. En réagissant avec l'eau, le dioxyde de carbone dissous, $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$, établit un équilibre avec les ions hydrogénocarbonates $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$.
Écrire l'équation de cette réaction.

2.b. Justifier l'acidité des solutions étudiées dans les expériences 1 et 2.

2.c. Cette réaction a lieu lors des échanges entre l'atmosphère et l'hydrosphère ; expliquer.

3.a. L'eau de chaux est une solution saturée d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$.
Écrire les équations des deux réactions conduisant

au précipité de carbonate de calcium.

3.b. Ces réactions ont lieu lors des échanges entre la lithosphère et l'atmosphère ; expliquer.

4.a. Le dioxyde de carbone dissous, $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$, et les ions carbonate, $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$, participent à un équilibre avec les ions hydrogénocarbonate, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$.
Écrire l'équation de la réaction.

4.b. L'hydrogénocarbonate de calcium, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2_{(\text{s})}$, est nettement plus soluble dans l'eau que le carbonate de calcium. Expliquer les observations de l'expérience 4.

5. Quel est l'intérêt de la solution tampon ?

6. Le « tampon carbonate » a été réalisé en mélangeant 750 mL d'une solution de carbonate de sodium à

0,50 mol · L⁻¹ avec 500 mL d'une solution d'hydrogénéocarbonate de sodium à 0,50 mol · L⁻¹.

Écrire les équations des réactions qui se produisent entre le dioxyde de carbone introduit et les ions carbonate, d'une part, et la soude, d'autre part.

8 Exercices de la séance n° 15

14.1 N° 4 p. 26 : Le système des carbonates dans l'océan (1)

14.2 N° 5 p. 26 : Le système des carbonates dans l'océan (2)

14.3 N° 6 p. 27 : L'acide nitrique des pluies

9 Correction des exercices de la séance n° 11

Les séances 11 et 12 correspondent au même TP (dosage de l'eau de mer).

11.1 Salinité des eaux de surface et climat

1.1. La densité de l'eau de mer est égale à la masse volumique ρ d'eau de mer divisée par la masse volumique ρ_{eau} d'eau pure :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \Leftrightarrow \rho = d\rho_{\text{eau}} \quad (1)$$

La masse volumique ρ est égale à la masse m d'eau de mer par mètre cube :

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow m = \rho V \quad (2)$$

La salinité est égale à la masse m_{sel} d'espèces dissoutes par kilogramme d'eau de mer :

$$S = \frac{m_{\text{sel}}}{m} \Leftrightarrow m_{\text{sel}} = Sm \quad (3)$$

On remplace l'expression (2) de m dans l'expression (3) :

$$m_{\text{sel}} = S\rho V \quad (4)$$

On remplace l'expression (1) de ρ dans l'expression (4) :

$$m_{\text{sel}} = Sd\rho_{\text{eau}}V \quad (5)$$

Application numérique avec des grandeurs dans des unités cohérentes entre elles :

$$\begin{cases} S = 35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \\ d = 1,02597 \\ \rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \\ V = 1,0 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} \end{cases}$$

$$\Rightarrow m_{\text{sel}} = 35 \times 1,02597 \times 1,0 \times 1000 \\ m_{\text{sel}} = 36 \times 10^3 \text{ g} = 36 \text{ kg}$$

Ainsi la masse d'espèce dissoutes dans 1 m³ d'eau de mer est $m_{\text{sel}} = 36 \text{ kg}$.

1.2. Pour mesurer la salinité d'une eau de mer, le plus simple consiste à chauffer un kilogramme d'eau de mer jusqu'à évaporation complète. Pour cela on utilise comme matériel un bécher en pyrex, préalablement taré, et après l'évaporation on relève la masse du résidu solide restant au fond du bécher.

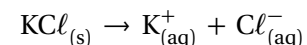
2.1. Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

Les ions présents dans une solution de chlorure de potassium sont les anions chlorure Cl^- et les cations potassium K^+ :

$$\Rightarrow \sigma = \lambda(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] + \lambda(\text{K}^+)[\text{K}^+]$$

L'équation de dissolution du chlorure de potassium solide s'écrit :



Cette réaction est supposée quantitative, le soluté est entièrement transformé en ions. De plus les coefficients stœchiométriques valent tous un, donc :

$$[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = C$$

Pour l'application numérique, il ne faut pas oublier de convertir la concentration en moles par mètre cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) :

$$\Rightarrow \sigma = (\lambda(\text{Cl}^-) + \lambda(\text{K}^+))C \\ \sigma = (6,10 \times 10^{-3} + 5,88 \times 10^{-3}) \\ \times 4,48 \times 10^{-1} \times 10^3 \\ \sigma = 5,37 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

Comparons à la valeur mesurée $\sigma_{\text{mesurée}} = 4,2914 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ par un écart en pourcentage :

$$\Delta\% = \frac{\sigma - \sigma_{\text{mesurée}}}{\sigma_{\text{mesurée}}} = \frac{5,37 - 4,2914}{4,2914} = 25,1\%$$

La conductivité calculée est 25 % trop élevée. Cette différence s'explique par le fait que la loi de Kohlrausch ne s'applique que pour des solutions diluées, telles que :

$$[X_i] < 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{ou} \quad 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration en ions de l'eau de mer est trop forte :

$$C = 4,48 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La loi de Kohlrausch est basée sur l'hypothèse simplificatrice que chaque ion participe à la conduction comme s'il était seul en solution. Cette hypothèse qui ne tient pas pour des concentrations élevées, pour lesquelles les ions se gênent les uns les autres dans leurs mouvements de conduction.

- 2.2.** En premier, on calcule le coefficient K, avec le bon nombre de chiffres significatifs :

$$K = \frac{\sigma_{\text{arct}}}{\sigma_{\text{mesurée}}} = \frac{3,9604}{4,2914} = 0,92287$$

En second, on effectue l'application numérique en utilisant l'expression de la salinité S proposée dans l'énoncé :

$$\begin{aligned} S &= 0,0080 - 0,1692 \times 0,92287^{\frac{1}{2}} \\ &\quad + 25,3853 \times 0,92287 \\ &\quad + 14,0941 \times 0,92287^{\frac{3}{2}} \\ &\quad - 7,0261 \times 0,92287^2 \\ &\quad + 2,7081 \times 0,92287^{\frac{5}{2}} \\ S &= 32 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

La salinité d'une eau de mer « normale » est donnée à $35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, l'eau de mer de l'arctique est donc moins salée.

- 3.1.** Quand on passe de 60° à 20° de latitude, on constate sur la figure 1 que la température des eaux augmente sensiblement, ce qui s'accompagne d'une évaporation plus forte de l'eau de mer. Comme plus d'eau (pure) s'évapore, l'eau de mer « restante » voit sa salinité augmenter.
- 3.2.** Sous 20° de latitude, on constate sur la figure 2 que les précipitations annuelles sont fortes, voire même très fortes. Il s'agit des précipitations à terre, qui ruissellent et forment de grands fleuves comme l'Amazonie par exemple, qui vient diluer l'eau de mer à leurs embouchures.
- 3.3.** La zone B correspond à une mer relativement fermée, où l'évaporation est relativement forte, sans apport massif d'un quelconque fleuve équatorial. Par conséquent, la salinité est plus forte que pour l'eau de mer « normale ».

La zone C correspond à l'embouchure du fleuve Amazonie, qui est une zone où l'eau de mer est diluée par l'apport d'eau douce du fleuve, par conséquent la salinité est plus faible que pour l'eau de mer « normale ».

- 3.4.** Le réchauffement climatique provoque une nette montée de la température moyenne dans les zones arctiques ; par conséquent, la fonte des glaces va encore augmenter et ainsi provoquer un apport d'eau douce qui va diminuer la salinité.

11.2 Activité n° 1 p. 12 : Réservoirs d'eau

- 1.a.** Comparaison des volumes :

$$\frac{V(\text{Pacifique})}{V(\text{hydrosphère})} = \frac{715 \times 10^6}{1409 \times 10^6} = 0,51 = 51 \%$$

- 1.b.** Comparaison des volumes :

$$\frac{V(\text{calottes})}{V(\text{océans})} = \frac{29 \times 10^6}{1370 \times 10^6} = 0,02 = 2 \%$$

- 2.** Pourcentage de surface de la Terre :

$$\frac{S(\text{océans})}{S(\text{Terre})} = \frac{361 \times 10^6}{510 \times 10^6} = 0,71 = 71 \%$$

Comparaison des volumes :

$$\frac{V(\text{océans})}{V(\text{hydrosphère})} = \frac{1370 \times 10^6}{1409 \times 10^6} = 0,97 = 97 \%$$

- 3.a.** L'eau biosphérique est l'eau contenue dans les êtres vivants.

- 3.b.** Comparaison des volumes :

$$\frac{V(\text{biosphère})}{V(\text{hydrosphère})} = \frac{0,0006 \times 10^6}{1409 \times 10^6} = 4 \times 10^{-5} \%$$

- 4.a.** Dans l'atmosphère, il y a évaporation, océans et s'infiltrer dans les roches (pédosphère et lithosphère).

- 4.b.** L'érosion est la dégradation, l'usure des roches de l'écorce terrestre par un agent extérieur (eau, agents atmosphériques). Le degré d'érosion dépend des propriétés des roches (dureté, dilatation, composition chimique, etc.).

La concrétion correspond à des agrégats de particules en un corps solide. Par exemple, les stalactites se forment par concrétion.

La dissolution est le passage en solution d'une espèce solide, liquide ou gazeuse. Par exemple, la dissolution dans l'eau du trioxyde de soufre (gaz). Par l'action de l'eau (ruissellement), des rigoles de dissolution se forment sur les sols. La roche est déchiquetée. Les roches les plus résistantes forment des reliefs, alors que les roches les moins résistantes forment des creux. Les gouffres sont le plus souvent formés par l'effondrement de la voûte d'une cavité souterraine au cours de la dissolution, par les eaux, des minéraux formant les roches. Lorsque l'eau circule dans le sous-sol, elle dissolution va se produire.

Des concrétions se forment telles que les stalactites, stalagmites, draperies, piliers, etc.

11.3 Activité n° 3 p. 14 : Courants océaniques

1. La circulation thermohaline (circulation permanente à grande échelle de l'eau des océans) est due aux écarts de températures et de salinités des masses d'eau.
- 2.a. Les eaux salées sont plus denses que les eaux douces puisque du sel est dissous : pour un volume donné, la masse de la solution est plus grande ; ainsi, la masse volumique de l'eau salée (et donc la densité) augmente. Les eaux liquides de surface sont très salées dans les régions polaires, car le sel non piégé dans la glace se dissout dans l'eau liquide des océans sous la banquise.
- 2.b. Les eaux froides sont plus denses que les eaux chaudes et les eaux salées sont plus denses que les eaux douces : une eau froide et salée a donc tendance à plonger.
3. Bilan : Le *Gulf stream* est un courant océanique qui prend sa source entre la Floride et les Bahamas (Golfe

du Mexique), longe la côte américaine, se dirige vers le nord-est de l'océan Atlantique en remontant vers le Groenland après avoir longé les côtes européennes. Il est poussé par les vents dominants du sud-ouest et se refroidit progressivement. Il déplace l'eau chaude des zones subtropicales vers les pôles et constitue un facteur important de la régulation du climat européen. La chaleur ainsi stockée dans l'eau des zones tropicales est restituée vers l'atmosphère aux plus hautes latitudes. Comme l'atmosphère, les courants marins comme le *Gulf Stream* répartissent la chaleur autour du globe. L'océan joue un rôle déterminant sur le climat : l'eau se réchauffe moins vite que l'air, mais se refroidit aussi moins vite.

L'océan a une « mémoire » plus longue que l'atmosphère : de l'ordre d'une saison pour les courants de surfaces, d'une dizaine d'années pour les masses d'eaux profondes.

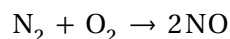
10 Correction des exercices de la séance n° 12 (l'an dernier !)

12.1 Vallée glaciaire

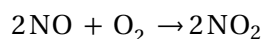
- a. La photographie du glacier fait apparaître des crevasses et des moraines, toute choses caractéristiques qu'un écoulement est à l'œuvre.
- b. L'eau forme un « film » sous la glace qui permet son glissement.
- c. L'érosion des vallées glaciaires est essentiellement une érosion mécanique.

12.2 Les pots catalytiques

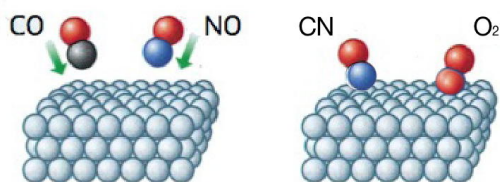
- a. Première réaction, l'oxydation du diazote aboutit au monoxyde d'azote :



Seconde réaction, le monoxyde d'azote est immédiatement oxydé à nouveau pour former le dioxyde d'azote :



- b. Schéma similaire :



- c. Il s'agit d'une catalyse hétérogène.
- d. Non, le pot catalytique des voitures n'est pas suffisant pour réduire les oxydes d'azote, car d'une part il ne détruit ce gaz toxique qu'une fois arrivé à température

(après plusieurs kilomètres parcourus), et d'autre part les émissions des industries doivent elles aussi être traitées.

- e. Cela diminue le nombre de sites actifs restants. Il faut régénérer le pot catalytique.

12.3 La mer morte

- a. Les sels minéraux présents dans l'eau de mer proviennent de l'érosion des sols par les eaux de pluie et par les torrents, rivières & fleuves.
- b. L'évaporation de l'eau des océans et des mers (qui est une des composantes du cycle de l'eau) va provoquer une augmentation de la salinité des mers et des océans (seule l'eau s'évapore !).
- c. La mer Morte n'a pas de débouché : ses eaux ne peuvent pas se diluer dans celles des océans mondiaux. Mais surtout, la très forte évaporation accélère le phénomène de concentration des ions dans l'eau.
- d. Lorsque l'homme flotte, il est en équilibre, c'est-à-dire soumis à des forces qui se compensent. Autrement dit son accélération est nulle. On applique la première loi de Newton :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0} \Rightarrow \vec{P} + \vec{\Pi} = \vec{0}$$

Ainsi la poussée d'Archimède de valeur Π compense exactement le poids P dans le but d'éviter la noyade :

$$P = \Pi$$

$$mg = \rho_f g V_s$$

$$V_s = \frac{m}{\rho_f}$$

$$V_s = \frac{75}{1,240} = 60 \text{ L}$$

60 L < 80 L donc l'homme en question ne coule pas, il

flotte.

e. Dans une eau de mer typique :

$$V_s = \frac{m}{\rho_f} = \frac{75}{1,025} = 73 \text{ L}$$

Il faut immerger un volume supplémentaire (73 L > 60 L) pour assurer la flottaison, donc on flotte moins bien.

11 Exercices de la séance n° 13, à rapporter la prochaine fois !

13.1 Les avens

13.2 Attaque des pluies acides

13.3 Érosion par l'eau en milieu désertique