Séance de Spécialité n° 15
Les traceurs de la pollution

Mots-clefs « traceurs chimiques » et « surveillance et luttre contre les pollutions ».

1 Les traceurs chimiques

Les traceurs chimiques sont devenus des outils essentiels en océanographie. Que sont-ils et que permettent-ils d'étudier ?

Document 1 – Différents traceurs

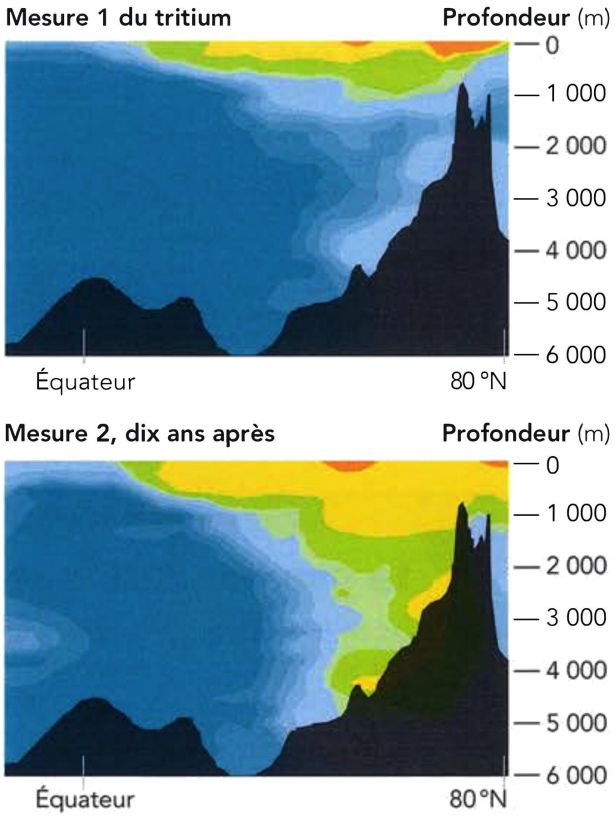
De nombreux éléments chimiques transitent par les océans.

Cette dynamique peut être suivie grâce à des mesures de très faibles quantités d'espèces chimiques appelées traceurs.

Ils permettent d'étudier les déplacements des masses d'eaux dans l'océan profond et d'établir des échelles de temps.

Deux types de traceurs sont étudiés :les traceurs naturels (ions silicate, phosphate, nitrate, dioxygène, etc.) et les traceurs transitoires apportés par l'homme (fréon, tritium, carbone, etc.).

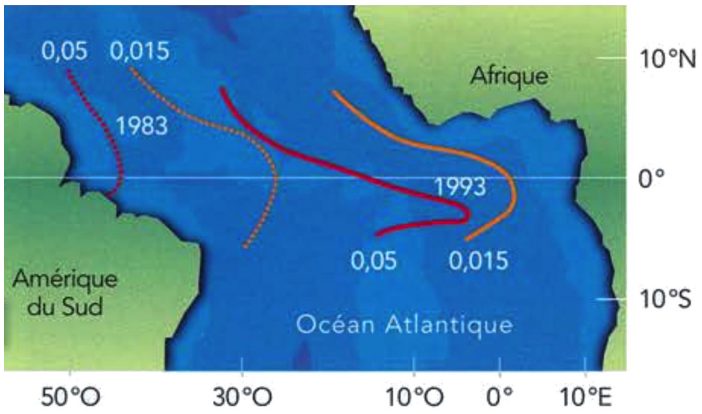
Document 2 – Un traceur : le lithium



Dans les années 60, suite aux essais nucléaires, la quantité de tritium ^{3}H dans l'atmosphère a augmenté. Le tritium a ensuite diffusé dans les eaux de surface lors des échanges entre l'atmosphère et l'océan. Entraîné par les courants plongeants, il s'est retrouvé en profondeur.

Les figures ci-dessus présentent le résultat de deux mesures de tritium effectuées dans l'Atlantique Nord à 10 ans d'intervalle. Dans ces documents, le tritium est repérable par les couleurs orange, jaunes et vertes.

Les CFC



Les mesures des concentrations en fréons (chlorofluorométhane, CFC-11), gaz libérés depuis plus d'un demi-siècle par les bombes aérosols et les fluides réfrigérants, permettent de mettre en évidence un flux d'eaux profondes en Atlantique Nord et une vitesse d'advection d'environ $1\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figure précédente compare les isolignes de $0,05\ \text{pmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $0,015\ \text{pmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ entre 1983 (traits en pointillés) et 1993 (traits continus) dans la zone équatoriale de l'Atlantique. Ces données sont recueillies entre 1 600 m et 1 800 m de profondeur.

a. Que sont les traceurx naturels ? Les fréons ?

b. Le tritium est un émetteur β^-. Écrire son équation de désintégration. Comment suivre son avancée ?

c. Décrire, à l'aide du document 2, le déplacement du traceur tritium.

d. Définir les termes advection et isoligne. Dans quelle direction se dirige le flux de fréons ?

e. Définir un traceur chimique, puis expliquer comment l'étude des traceurs permet d'analyser la circulation océanique.

2 Correction de la fin du TP n° 14 (carbonates)

4. a.

$$\begin{array}{r} CO_2,H_2O = HCO_3^- + H^+ \\ CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^- \\ \hline CO_2,H_2O + CO_3^{2-} \rightleftarrows 2\,HCO_3^- \end{array}$$

b. Expérience 4 : le « trouble » de l'eau de chaux « disparaît » car l'excès de dioxyde de carbone CO_2,H_2O consomme les ions carbonate CO_3^{2-} selon la réaction ci-dessus, et forme des ions hydrogénocarbonate HCO_3^-, qui ne précipitent pas avec l'eau de chaux. C'est un déplacement d'équilibre par excès d'un des deux réactifs, le dioxyde de carbone.

5. Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout (modéré...) d'eau, d'acide ou de base.

6. La réaction entre le dioxyde de carbone CO_2 et la soude (les ions hydroxyde OH^-) a été écrite à la question **3.a** :

$$CO_2,H_2O + 2\,OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + 2\,H_2O$$

$\Rightarrow$ Le pH diminue.

La réaction entre le dioxyde de carbone CO_2 et les ions carbonate CO_3^{2-}a été écrite à la question **4.a** :

$$CO_2,H_2O + CO_3^{2-} \rightleftarrows 2\,HCO_3^-$$

$\Rightarrow$ Le pH varie peu.

3 Correction des exercices de la séance n° 14

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

- Si p_{CO_2} la pression (partielle) en dioxyde de carbone CO_2 augmente dans l'atmosphère, la solubilité du dioxyde de carbone CO_2 dans l'eau de mer augmente ;
- On a donc plus d'acide « carbonique » CO_2,H_2O dans l'eau de mer. Or l'acide carbonique CO_2,H_2O, les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et les ions carbonate CO_3^{2-} sont en équilibre chimique : plus d'acide carbonique CO_2,H_2O signifie moins d'ions carbonate CO_3^{2-}, consommés dans le sens direct de la réaction écrite ci-dessous. C'est un déplacement de l'état d'équilibre par excès d'un des deux réactifs :

$$\begin{array}{r} CO_2,H_2O = HCO_3^- + H^+ \\ CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^- \\ \hline CO_2,H_2O + CO_3^{2-} \rightleftarrows 2\,HCO_3^- \end{array}$$

  Pour rappel, les couples correspondants aux deux demi-équations sont ($CO_2,H_2O/HCO_3^-$) et (HCO_3^-/CO_3^{2-}). Si vous trouvez ces couples indigestes à écrire vous vous enduisez d'erreur, les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont réputés pour favoriser la digestion.
- Ainsi la concentration en ions carbonate $[CO_3^{2-}]$ diminue dans les océans, au fur et à mesure qu'ils sont contraints forcés d'absorber des quantités énormes de dioxyde de carbone. La concentration en ions calcium $[Ca^{2+}]$ étant constante, le produit $[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]$ peut devenir inférieur à $4,47\times10^{-7}$ (valeur sans unité correspondant au produit de solubilité du carbonate de calcium $CaCO_3$ solide), provoquant la destruction des coraux par dissolution, sens indirect de l'équation de précipitation du carbonate de calcium $CaCO_3$ solide :

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightleftarrows CaCO_{3(s)}$$

  Omettre les indices (aq) et (s) dans une telle équation n'est pas seulement un crime, c'est la porte ouverte à toutes les fenêtres.

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

Première partie : calcul du DIC actuel.

Il faut tout d'abord calculer la valeur du DIC (dioxyde de carbone dissous) dans la situation actuelle, pour laquelle $pH_{océan} = 8,0$. On peut calculer la concentration actuelle en ions oxonium H_3O^+ dans l'eau de mer :

$$\begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-pH_{océan}} \\ [H_3O^+] = 10^{-8,0} \\ [H_3O^+] = 1,0\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1} \end{array}$$

On peut calculer la concentration actuelle en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{océan}$ grâce à la relation :

$$\begin{array}{l} [CO_2^{océan}] = \alpha\cdot P_{CO_2}^{océan} \\ [CO_2^{océan}] = 2,803\times10^{-2}\times3,80\times10^{-4} \\ [CO_2^{océan}] = 1,07\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1} \end{array}$$

Grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple ($CO_2^{océan}/HCO_3^-$), on peut calculer la concentration en ions hydrogenocarbonate HCO_3^- :

$$K_{A1} = \frac{[HCO_3^-]\cdot[H_3O^+]}{[CO_2^{océan}]}$$

$$\Leftrightarrow \quad [HCO_3^-] = \frac{K_{A1} \cdot [CO_2^{océan}]}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \quad [HCO_3^-] = \frac{1,392 \times 10^{-6} \times 1,07 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-8}}$$

$$\Rightarrow \quad [HCO_3^-] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A2} du couple (HCO_3^-/CO_3^{2-}), on peut calculer la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} :

$$K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$\Leftrightarrow \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_{A2} \cdot [HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \quad [CO_3^{2-}] = \frac{1,189 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-8}}$$

$$\Rightarrow \quad [CO_3^{2-}] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Enfin, on peut additionner les trois concentrations pour calculer le DIC :

$$\begin{aligned} \text{DIC} &= [CO_2^{océan}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ \text{DIC} &= 1,07 \times 10^{-5} + 1,5 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-4} \\ \text{DIC} &= 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On vérifie au passage que l'on est dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate HCO_3^-, donc l'apport des concentrations des deux autres ions est assez négligeable ($pK_{A1} = -\log K_{A1} = 5,9$ et $pK_{A2} = -\log K_{A2} = 8,9$ pour les limites des domaines de prédominance).

Deuxième partie : calcul du pH à la suite de l'augmentation.

Si la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère augmente de 50 %, sa nouvelle valeur est :

$$\begin{aligned} P_{CO_2}^{océan} &= 3,80 \times 10^{-4} \times 1,50 \\ P_{CO_2}^{océan} &= 5,70 \times 10^{-4} \text{ bar} \end{aligned}$$

La nouvelle concentration en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{océan}$ est alors :

$$\begin{aligned} [CO_2^{océan}] &= \alpha \cdot P_{CO_2}^{océan} \\ [CO_2^{océan}] &= 2,803 \times 10^{-2} \times 5,70 \times 10^{-4} \\ [CO_2^{océan}] &= 1,60 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Le DIC est augmenté de 5 %, donc sa nouvelle valeur est :

$$\begin{aligned} \text{DIC} &= 1,7 \times 10^{-3} \times 1,05 \\ \text{DIC} &= 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On fait l'hypothèse que le pH qui va être trouvé est tel que l'on est toujours dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate HCO_3^-, et donc que les concentrations en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{océan}$ et en ions carbonate CO_3^{2-} sont négligeables :

$$\text{DIC} = [CO_2^{océan}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \simeq [HCO_3^-]$$

Donc :

$$[HCO_3^-] \simeq 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse formulée qui consiste à négliger la concentration en dioxyde de carbone dissous $CO_2^{océan}$ par rapport à celle en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- est valide, puisqu' on constate $[CO_2^{océan}] \ll [HCO_3^-]$. Il faudra vérifier la pertinence de négliger la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} dans un second temps.

Grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A1} du couple $(CO_2^{océan}/HCO_3^-)$, on peut alors calculer la concentration en ions oxonium H_3O^+ :

$$K_{A1} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H_3O^+]}{[CO_2^{océan}]}$$

$$\Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{K_{A1} \cdot [CO_2^{océan}]}{[HCO_3^-]}$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{1,392 \times 10^{-6} \times 1,60 \times 10^{-5}}{1,8 \times 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+] = 1,2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit la valeur du pH :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[H_3O^+] \\ \text{pH} &= -\log\left(1,2 \times 10^{-8}\right) \\ \text{pH} &= 7,9 \end{aligned}$$

On constate que l'on est bien toujours dans le domaine de prédominance de l'ion hydrogénocarbonate. On peut vérifier l'hypothèse de négliger la concentration de l'ion CO_3^{2-} par rapport à celle de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- grâce à l'expression de la constante d'acidité K_{A2} du couple (HCO_3^-/CO_3^{2-}), qui permet de calculer la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} :

$$K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$\Leftrightarrow \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_{A2} \cdot [HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \quad [CO_3^{2-}] = \frac{1,189 \times 10^{-9} \times 1,8 \times 10^{-3}}{1,2 \times 10^{-8}}$$

$$\Rightarrow \quad [CO_3^{2-}] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'hypothèse formulée qui consiste à négliger la concentration en ions carbonate CO_3^{2-} par rapport à celle en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- est valide, puisqu' on constate $[CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$.

Troisième partie : conséquences sur l'océan.

Ainsi, la conséquence d'une augmentation de la concentration en dioxyde de carbone CO_2 dans l'atmosphère est une acidification des océans, néfaste à la faune et à la flore qu'ils contiennent. Un dixième de pH de perdu peut sembler peu, mais sur les 1,37 milliard de kilomètres cubes de volume total de l'océan, c'est une modification énorme.

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

- L'énoncé demande de déterminer si, dans une eau de pluie, le carbonate de zinc peut se former.
- Pour cela, il faut exploiter les relations données au document 5, c'est-à-dire pour un pH = 5,6 et une concentration $[Zn^{2+}] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:
  1. montrer que $[CO_3^{2-}] = 3,24 \times 10^{-6} \times [CO_2, H_2O]$;
  2. montrer qu'il y a précipitation du carbonate de zinc si $[CO_2, H_2O] \geqslant 7,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et exploiter le document 1 pour conclure ;
  3. interpréter le document 3.

Solution complète.

1.

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{A1} \times K_{A2} \times [CO_2, H_2O]}{[H_3O^+]^2}$$

$$= \frac{4,27 \times 10^{-7} \times 4,79 \times 10^{-11}}{(10^{-5,6})^2} [CO_2, H_2O]$$

$$= 3,24 \times 10^{-6} \times [CO_2, H_2O]$$

2. Le document 5 indique qu'en cas de précipitation :

$$[Zn^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \geqslant 1,0 \times 10^{-11}$$

$$\Leftrightarrow \quad [CO_3^{2-}] \geqslant \frac{1,0 \times 10^{-11}}{0,4} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On remplace par l'expression précédente :

$$3,24 \times 10^{-6} \times [CO_2, H_2O] \geqslant 2,5 \times 10^{-11}$$

$$\Leftrightarrow \quad [CO_2, H_2O] \geqslant \frac{2,5 \times 10^{-11}}{3,24 \times 10^{-6}} = 7,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le document 1 explique que la concentration $[CO_2, H_2O]$ dans une eau de pluie est environ égale à $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Or $1,2 \times 10^{-5} > 7,7 \times 10^{-6}$: il y a précipitation du carbonate de zinc.

3. Les documents 3 et 4 montrent qu'en présence de carbonate de zinc (zinc « vieux »), les ions oxo- nium présents dans un acide ne réagissent quasiment pas avec le zinc ; d'où la longévité des gouttières.

4 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

5 Exercices de la séance n° 16

15.1 N° 2 p. 24 – Un traceur d'eaux souterraines

15.2 N° 3 p. 25 – Le carbone 14, un traceur océanique

15.3 N° 7 p. 28 – La pollution au plomb