

1 Activité expérimentale : dosage d'une eau de mer

1.1 Rappel : la salinité d'une eau de mer

La salinité est définie par la masse de sels dissous dans un kilogramme d'eau de mer. Elle s'exprime en UPS (Unité Pratique de Salinité), avec 1 UPS qui représente 1 g de sels dissous par kilogramme d'eau. Elle est mesurée en pesant avec une balance ce qui reste après évaporation d'un kilogramme d'eau !

La conductimétrie a comme avantage de fournir une mesure directe.

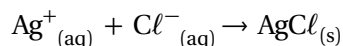
1.2 Rappel : la chlorinité d'une eau de mer

La chlorinité est définie par la masse de chlore équivalente à la quantité d'ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ et d'ions bromure $Br^-_{(aq)}$ dans un kilogramme d'eau. Elle est déterminée par conductimétrie.

Comme les proportions relatives des différentes espèces dissoutes restent quasiment constantes quelle que soit la salinité, c'est-à-dire quelque soit la mer ou l'océan considéré, il suffit de déterminer la concentration d'une seule espèce pour trouver toutes les autres, par proportionnalité. Petit détail, ici on détermine la somme de deux concentrations de deux espèces, mais cela ne gêne en rien, il faut simplement en tenir compte dans le calcul de proportionnalité.

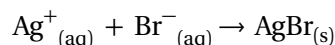
1.3 Rappel : précipitation des ions

Les ions argent et chlorure précipitent selon l'équation de réaction :



Autrement dit, le chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ est une espèce solide peu soluble dans l'eau : la réaction précédente de « précipitation » est considérée comme totale.

De même, les ions argent et bromure précipitent selon l'équation de réaction :



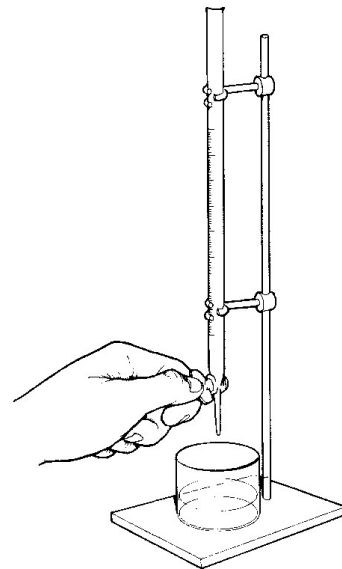
Autrement dit, le bromure d'argent $AgBr_{(s)}$ est une espèce solide peu soluble dans l'eau : la réaction précédente de « précipitation » est considérée comme totale.

Notez bien qu'il n'est pas possible d'envisager qu'une seule des deux réactions : en présence d'ions argent, les deux types d'ions, chlorure et bromure, précipitent de concert.

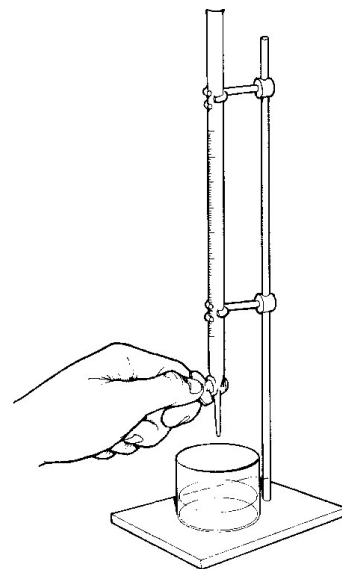
1.4 Rappel : principe d'un dosage

Seul un suivi quantitatif (= avec des mesures) permet une évaluation précise de l'état de l'environnement. Une méthode de suivi de choix est le dosage ou titrage, qui consiste à faire réagir l'espèce dont la quantité est inconnue (appelée espèce titrée) avec une espèce dont la quantité est connue (appelée espèce titrante).

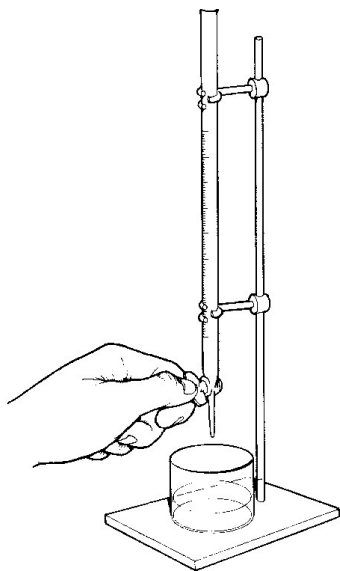
- Avant le dosage, le réactif titré est en excès :



- À l'équivalence, les réactifs titrants et titrés sont dans les proportions stoechiométriques :



- Après l'équivalence, le réactif titrant est en excès :



- La dilution de l'espèce titrée (ajout d'eau distillée dans le bécher afin que les électrodes soient bien immergées) est sans effet sur la quantité de matière de réactif dosé !
- On doit disposer d'une méthode pour repérer l'équivalence.
 - En pH-métrie elle est repérée par le saut de la courbe $\text{pH} = f(V)$;
 - En conductimétrie elle est repérée par un changement de pente de la courbe $\sigma = f(V)$;
 - En colorimétrie elle est repérée par le changement de teinte de l'indicateur de fin de réaction utilisé.

a. Citez les trois points auxquels doit obéir une réaction afin de convenir comme réaction de dosage.

1.5 Dosage direct des ions chlorure et bromure

b. Quels sont les réactifs utilisés pour un dosage direct des ions chlorure ou bromure ?

On dispose d'un échantillon d'eau de mer reconstituée. Masse des principaux ions dissous : NaCl 38 g/L, MgCl_2 2,42 g/L, KCl 0,39 g/L, CaCl_2 1,17 g/L, MgSO_4 3,38 g/L.

c. Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer la concentration molaire en ions halogénure dans une eau de mer. Schéma légendé du dispositif requis.

d. Proposer un protocole expérimental permettant de déterminer la concentration molaire en ions halogénure dans une eau de mer.

e. Pourquoi est-il conseillé d'ajouter un grand volume d'eau (100 mL par exemple) à la prise d'essai qui va être dosée ? Cette dilution modifie-t-elle le résultat du dosage ?

1.6 Dosage conductimétrique

Réaliser le dosage, dont on dressera un grand schéma légendé, et dont on définira l'équivalence.

1.7 Courbe sur papier millimétré

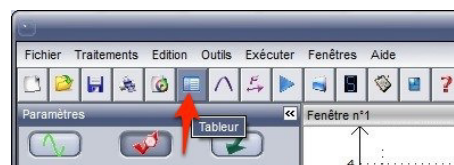
- Se procurer une feuille de papier millimétré.
- Tracer la courbe donnant la conductivité en fonction du volume $\sigma = f(V)$ en utilisant la feuille de papier millimétré en « paysage ».

Remarque : $\sigma = f(V)$ signifie σ en ordonnée et V en abscisse. L'ordonnée est l'axe « vertical » et l'abscisse est l'axe « horizontal ». Utiliser une feuille en paysage consiste à ce que le côté le plus long soit « horizontal ».

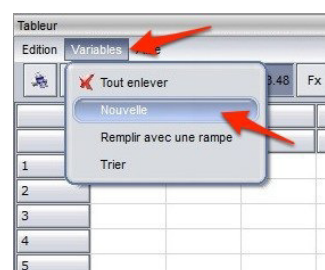
Il vous faut trouver l'échelle vous-même, mais je conseille 1 cm pour 1 mL en abscisse, on fait toujours ainsi puisque les burettes font toujours 25 mL !
- Tracer deux droites d'interpolation moyenne sur chacun des deux ensembles de point.
- Relever la valeur du volume à l'intersection des deux droites, par un tracé qui doit rester apparent sur la courbe. Il s'agit du volume à l'équivalence, noté V_E , en mL.

1.8 Courbe sur Latis Pro

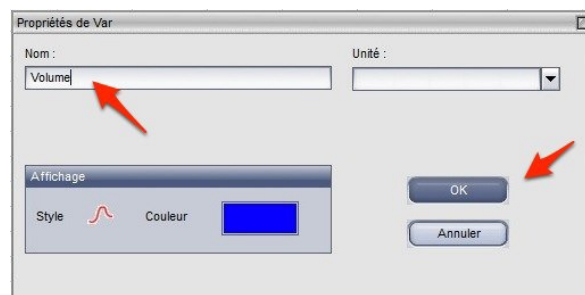
- Allumer les ordinateurs, session Élève, ouvrir Latis Pro, et cliquer sur la sixième icône « Tableur ».



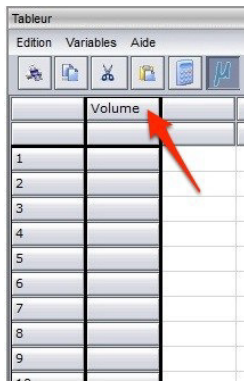
- Dans la fenêtre qui s'ouvre, une nouvelle barre de menus permet de cliquer sur Variables > Nouvelle :



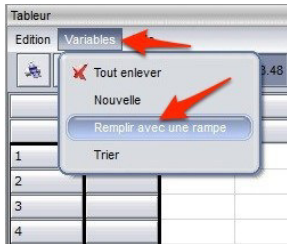
- Dans la nouvelle fenêtre, donner un nom, cliquer sur Ok :



- Sélectionner la colonne qui vient d'être créée par un simple clic :



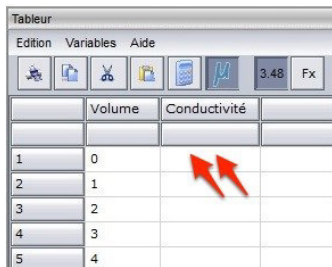
- Sous Variables > Remplir par une rampe :



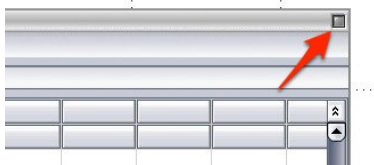
- Nous allons automatiquement remplir par 26 valeurs, de 0 à 25 ; fermer cette fenêtre une fois le résultat escompté obtenu :



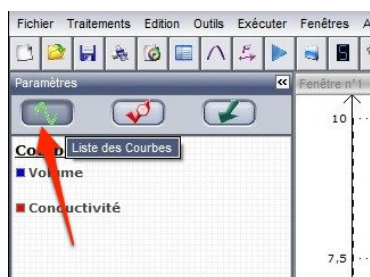
- Renouveler Variables > Nouvelle, pour créer une nouvelle colonne. Double-cliquer sur la première cellule et remplir la colonne en tapant les valeurs.



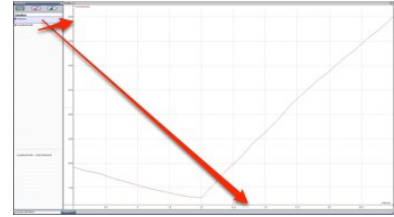
- On peut maintenant fermer le tableur, les valeurs sont conservées :



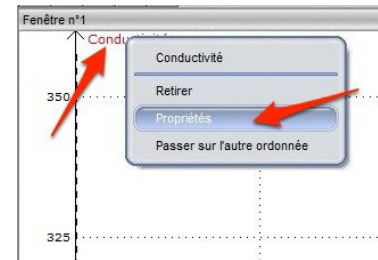
- En haut à gauche faire apparaître la liste des courbes ; les deux variables précédemment créées sont présentes dans la liste.



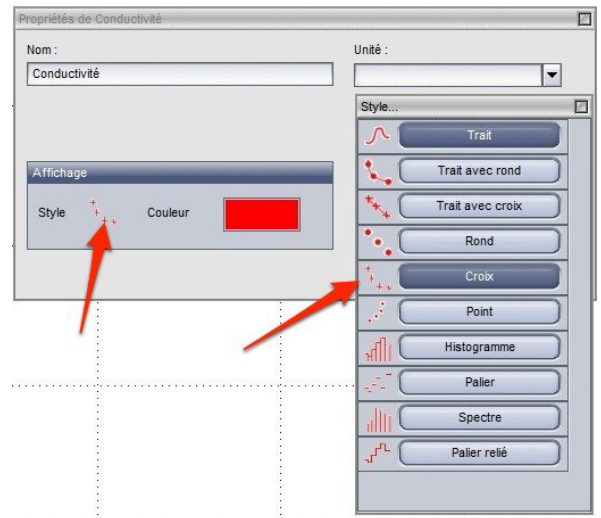
- Cliquer-déposer la variable Conductivité sur l'axe des ordonnées et la variable Volume sur l'axe des abscisses. Bien viser l'axe avec la souris. Conductivité en fonction du Volume doit apparaître dans la liste des courbes.



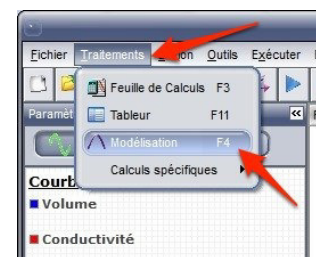
- Faire un clic-droit sur la légende des ordonnées, et cliquer sur Propriétés :



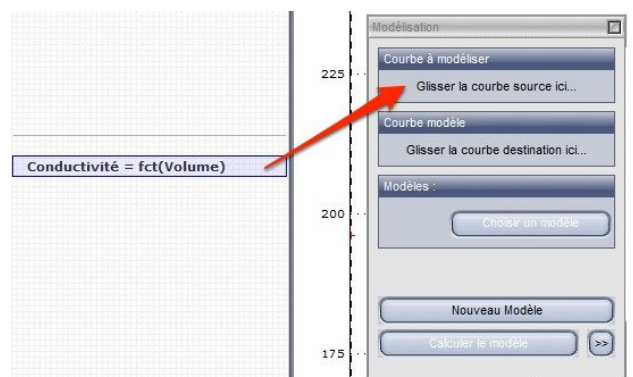
- Changer Style pour Croix (les lignes brisées reliant les points n'ont pas de justification physique) :



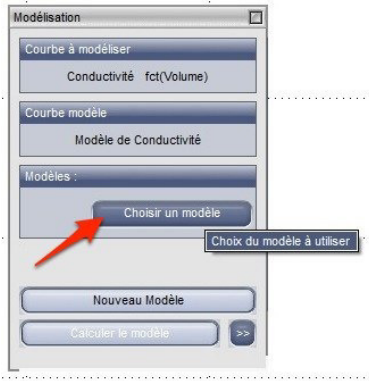
- Menu Traitements > Modélisation...



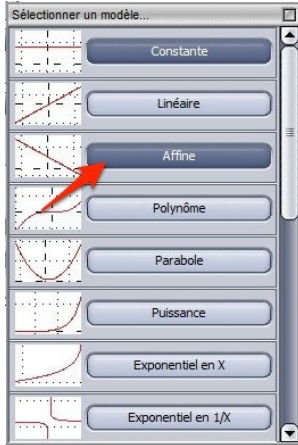
- Glisser déposer la courbe Conductivité=fct(Volume) précédemment obtenue :



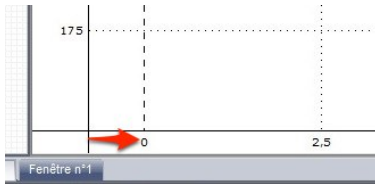
- Cliquer sur Choisir un modèle :



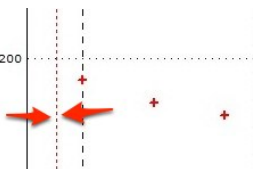
- Choisir le modèle Affine. Attention le modèle Linéaire ne convient que pour des relations de proportionnalité !



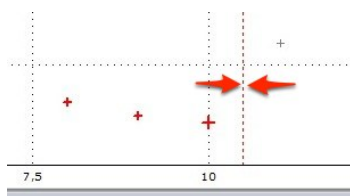
- Faire un clic glissé sur l'axe des abscisses à gauche pour bien faire apparaître tous les points, même celui à volume nul :



- Tant que la fenêtre de modélisation est ouverte, la souris est transformée, un simple clic sur la fenêtre du graphique provoque la définition d'une limite. Effectuer deux clics pour définir les limites inférieure et supérieure dans lesquelles la modélisation doit avoir lieu. L'objectif est de modéliser la première partie des points par une droite, sans tenir compte de la seconde partie des points. Voici montré la limite inférieure, le point de volume nul est bien inclus :



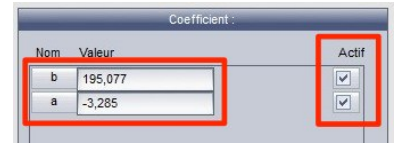
- Voici montré la limite supérieure, le premier point pour lequel la conductivité augmente à nouveau n'est pas inclus :



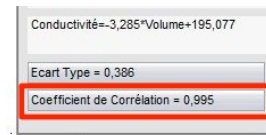
- Lancer le calcul de la modélisation en cliquant sur Calculer le modèle. Attention tous les paramètres sont « cachés », il faut déplier la fenêtre en cliquant sur «>>» :



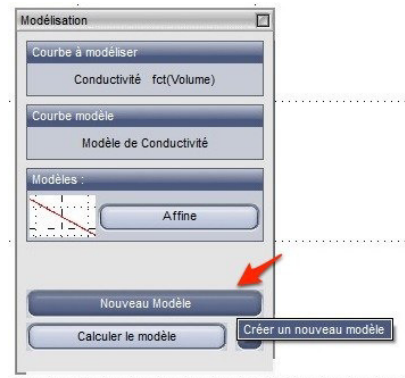
- Les valeurs modélisées sont toujours indiquées dans le cadre montré, s'assurer que les valeurs sont toutes actives (en désactiver permet d'imposer manuellement certaines valeurs) :



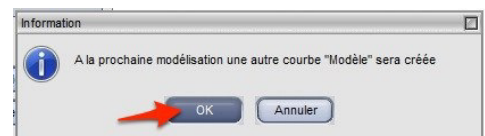
- Un autre paramètre important est le coefficient de corrélation, que vous devez savoir trouvé avec votre calculatrice. Il permet de quantifier si le modèle est adapté ou pas. Typiquement le coefficient doit être proche de 1, au minimum 0,99, pour pouvoir conclure à un bon accord.



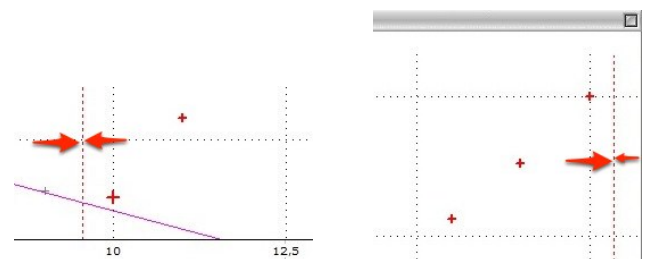
- On va maintenant s'occuper de la deuxième partie des points. Cliquer sur Nouveau modèle :



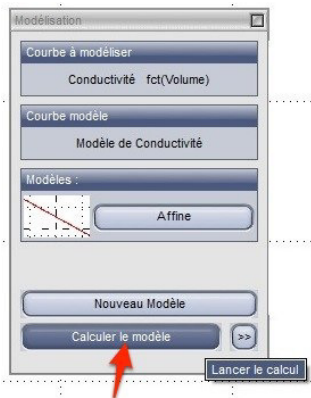
- Valider par Ok :



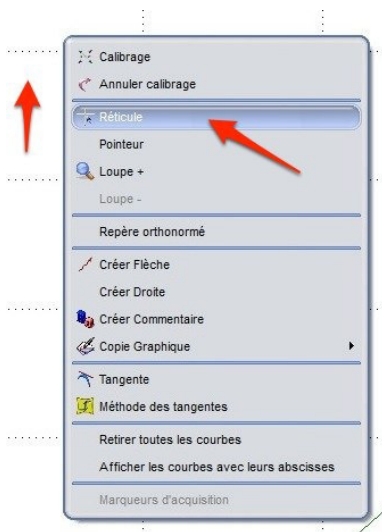
- On garde la même modèle, une relation affine. Changer les limites inférieure et supérieure afin qu'elles correspondent à la seconde partie des points :



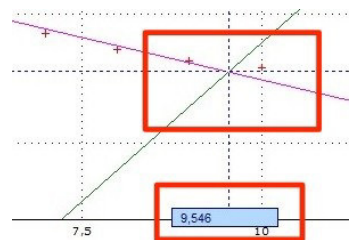
- Cliquer sur Calculer le modèle :



- Afin de relever la valeur du volume équivalent, il faut trouver l'abscisse du point d'intersection des deux droites. Le plus simple est d'utiliser le réticule, accessible par un clic droit et par le choix Réticule :

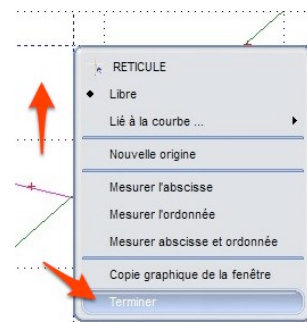


- Bien positionner la souris, et noter la valeur indiquée en abscisse (la valeur en ordonnée est sans importance ici) :



$$V_E = \quad \text{mL}$$

- Faire un clic droit et choisir Terminer pour abandonner la fonction réticule.



- Fermer l'application sans sauvegarder, éteindre l'ordinateur.

1.9 Conclusion : salinité de l'eau de mer

Calculer la concentration molaire, puis la concentration massique en ions halogénure, et enfin la chlorinité puis la salinité de l'eau de mer reconstituée.

2 Corrigé de l'activité documentaire 4 de la séance 11

- h.** 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 :

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

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

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

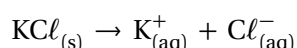
- i.** Pour mesurer la salinité d'une eau de mer, le plus simple consiste à chauffer un kilogramme d'eau de mer jusqu'à évaporation complète. Pour cela on utilise comme matériel un bécher en pyrex, préalablement taré, et après l'évaporation on relève la masse du résidu solide restant au fond du bécher.
- j.** 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 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) :

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

$$\sigma = (6,10 \times 10^{-3} + 5,88 \times 10^{-3}) \times 4,48 \times 10^{-1} \times 10^3$$

$$\sigma = 5,37 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

- k.** 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.

- l.** 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 :

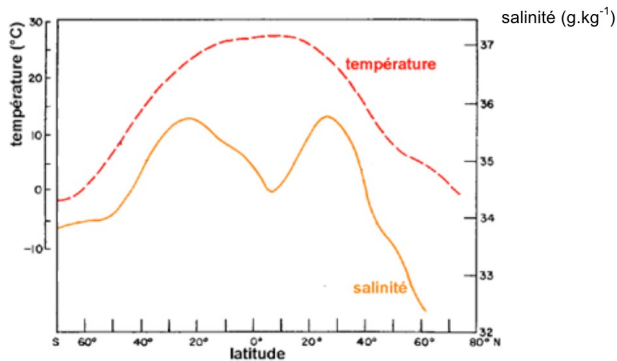
$$\begin{aligned} S &= 0,0080 - 0,1692 \times 0,92287^{\frac{1}{2}} \\ &\quad + 25,3853 \times 0,92287 \\ &\quad + 14,0941 \times 0,92287^{\frac{3}{2}} \\ &\quad - 7,0261 \times 0,92287^2 \\ &\quad + 2,7081 \times 0,92287^{\frac{5}{2}} \\ S &= 32 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

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 Exercices pour la séance n° 13

12.1 Salinité des eaux de surface et climat

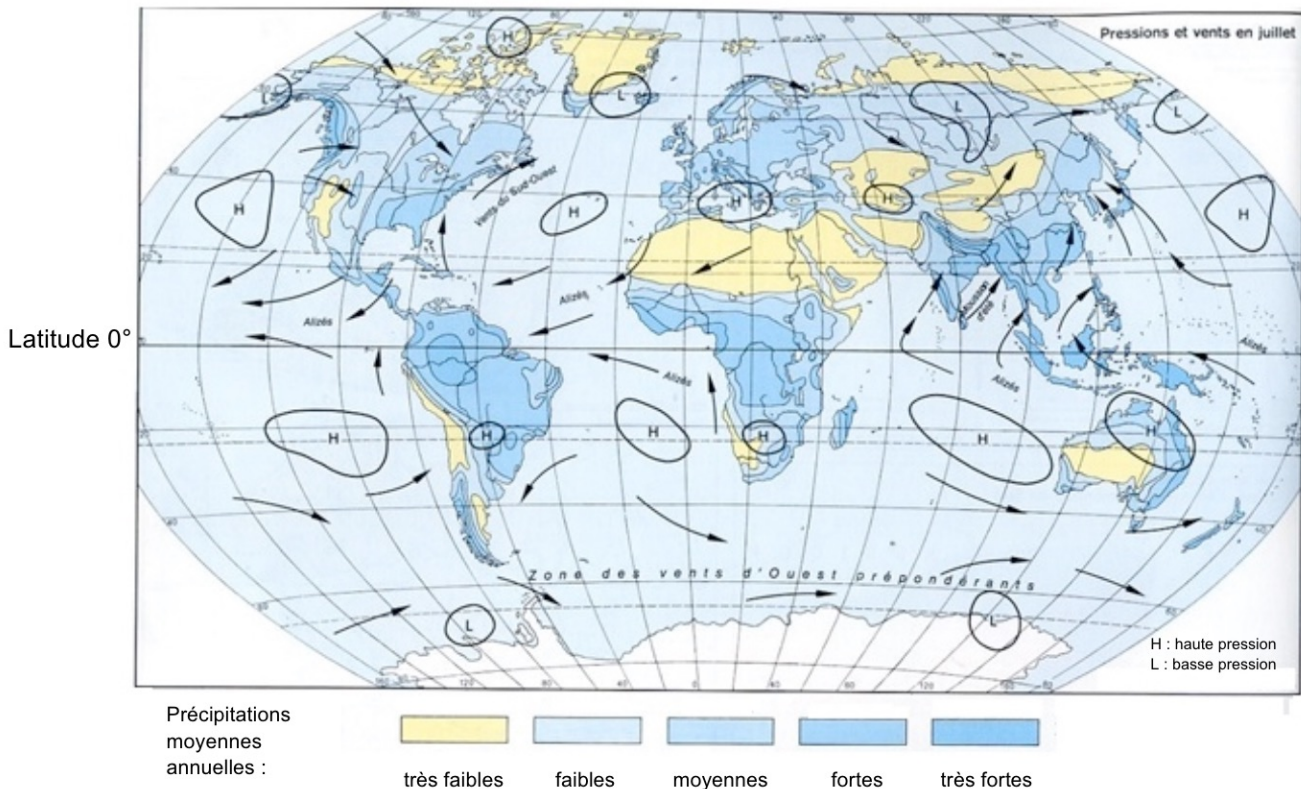
Les mesures relevées par les bouées du programme ARCO, ont permis de relever différents paramètres en fonction de la latitude : température et salinité :



La salinité de l'océan est un paramètre clef pour étudier la circulation océanique des eaux de surface et comprendre

le lien avec le changement climatique.

1. Proposer une explication à l'évolution de la salinité des eaux de surface pour les latitudes comprises entre 60° et 20° sud.
2. Avec la carte des précipitations annuelles en mm à l'échelle du globe, reproduite ci-dessous, proposer une explication à l'évolution de la salinité des eaux de surface au voisinage de la latitude de 0°.
3. Proposer une explication aux écarts de salinité moyenne des zones B et C par rapport à l'eau de mer normale (zone Atlantique Nord, tableau ci-dessous).
4. Émettre une hypothèse sur l'évolution de la salinité dans la zone arctique compte tenu de l'augmentation de la température dans cette zone due au réchauffement climatique.



Zone étudiée	Atlantique Nord	Zone A (zone arctique)	Zone B (mer Méditerranée)	Zone C (embouchure Amazone)
Salinité moyenne (g.kg ⁻¹)	35	32	39	31

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

12.3 Activité n° 3 p. 14 : Courants océaniques