

1 Origine de la salinité des mers

Les mers et les océans constituent de vastes étendues d'eau de différentes salinités recouvrant les deux tiers de la surface du globe. Cette salinité est constituée par l'apport des eaux de ruissellement faiblement chargées en ions sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, principalement, venant compenser le départ d'eau douce par évaporation de l'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 correspond à 1 g de sels dissous par kilogramme d'eau. Cette masse est déterminée par évaporation totale de l'eau.

Si la salinité de l'océan ne varie presque plus aujourd'hui grâce à un équilibre entre les apports (ruissellement) et les départs (sédimentation), certaines mers du globe (mer morte) voient leur salinité augmenter par une importante évaporation. Dans le passé, le taux de salinité était mesuré en évaporant de l'eau et en pesant le montant des sels restant. Alternativement, on peut mesurer la conductivité électrique de l'eau (voir plus loin).

a. Quelle est l'origine des ions contenus dans l'eau de mer ?

b. Donner la définition de la salinité de l'eau de mer.

2 Conductivité d'une solution électrolytique

Conductance La conductance G , exprimée en siemens (symbole S), est l'inverse de la résistance R :

$$G = \frac{1}{R}$$

Solution La portion de solution électrolytique comprise entre des électrodes parallèles, de surface S et distantes de ℓ , a une conductance :

$$G = \sigma \frac{S}{\ell}$$

σ est la conductivité de la solution, exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Elle ne dépend ni du volume de solution, ni du système de mesure.

Conductimètre Appareil mesurant directement la conductivité σ d'une solution.

Certains conductimètres plus rudimentaires fournissent uniquement la conductance G de la solution comprise entre les deux électrodes de la cellule. Pour une cellule donnée,

$$G = K\sigma$$

où K est la constante de cellule. Pour une cellule formée de deux plaques identiques, de surface S , parallèles et en vis-à-vis, distantes de ℓ , la constante de cellule est égale à :

$$K = \frac{S}{\ell}$$

même si certains utilisent la convention inverse ($K = \ell/S$). Si l'on reste sur cette convention, K est alors exprimée en mètres (m).

Conductivité d'un électrolyte La conductivité électrique est la capacité d'une solution ionique à conduire l'électricité. Elle dépend de la nature et de la concentration des ions présents dans la solution. Conductivité σ d'une solution ionique contenant des ions notés X_i , de concentrations molaires $[X_i]$:

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

où λ_i est la conductivité molaire de l'ion X_i , donnée dans les tables.

Unités : σ en siemens par mètre ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), λ_i en siemens mètre carré, par mole ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), $[X_i]$ en mole par mètres cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Dans les calculs de conductivité σ , ne pas oublier de convertir les concentrations molaires de $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$! (Il suffit de multiplier par 1 000).

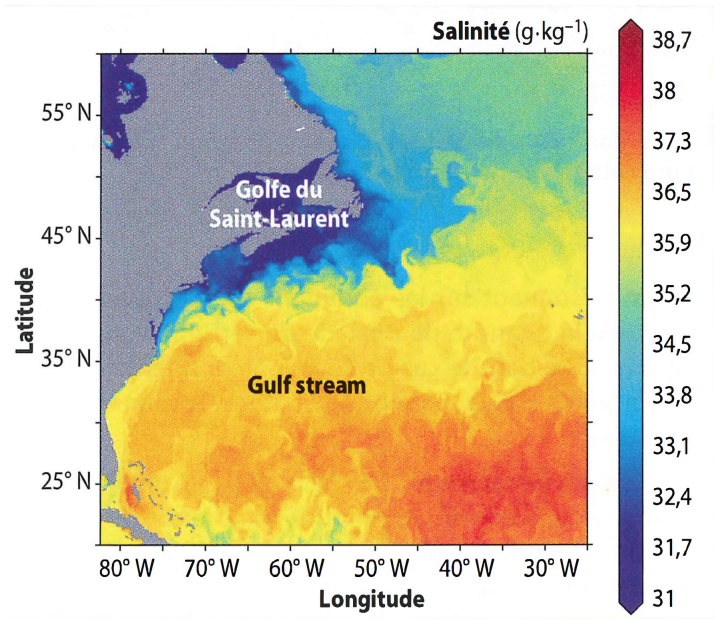
Le gros avantage de la conductivité est qu'il s'agit d'une valeur intrinsèque à une solution, elle ne dépend pas du volume ou de la nature des électrodes mises en œuvre pour la mesure.

c. Donner la définition d'une solution électrolytique.

d. Donner la définition de la conductivité électrique σ .

3 Des eaux plus ou moins salées

Voici la carte de salinité dans l'Atlantique Nord, le 25 janvier 2012, face aux côtes Nord-Est américaines :



Carte de salinité dans l'Atlantique Nord.

e . Comparer la salinité à l'embouchure du fleuve Saint-Laurent (Canada) et dans le Gulf Stream.

Dans l'eau de mer, les proportions relatives des différentes espèces dissoutes restent quasiment constantes, quelle que soit la salinité. Voici un tableau qui liste, espèce par espèce, la composition typique d'une eau de mer :

Voici la masse typique des principaux ions dissous dans l'eau de mer : 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.

La **chlorinité** est définie par la masse de chlore Cl équivalente à la quantité d'ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et d'ions bromure $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ dans un kilogramme d'eau de mer. Ces quantités sont déterminées par conductimétrie.

Anions	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Chlorure Cl^-	19,3524	0,54586
Sulfate SO_4^{2-}	2,7123	0,02824
Hydrogénocarbonate HCO_3^-	0,1080	0,00177
Bromure Br^-	0,0673	0,00084
Carbonate CO_3^{2-}	0,0156	0,00026
Fluorure F^-	0,0013	0,00007
Hydroxyde OH^-	0,0002	0,00001
Cations	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Ion sodium Na^+	10,7837	0,46906
Ion magnésium Mg^{2+}	1,2837	0,05282
Ion calcium Ca^{2+}	0,4121	0,01028
Ion potassium K^+	0,3991	0,01021
Ion strontium Sr^{2+}	0,0079	0,00009
Cations	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Eau H_2O	965	53,6
Acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$	0,0198	0,00032
Tétrahydroxyborate $\text{B}(\text{OH})_4^-$	0,0079	0,00010
Dioxyde de carbone CO_2	0,0004	0,00001

Composition de l'eau de mer.

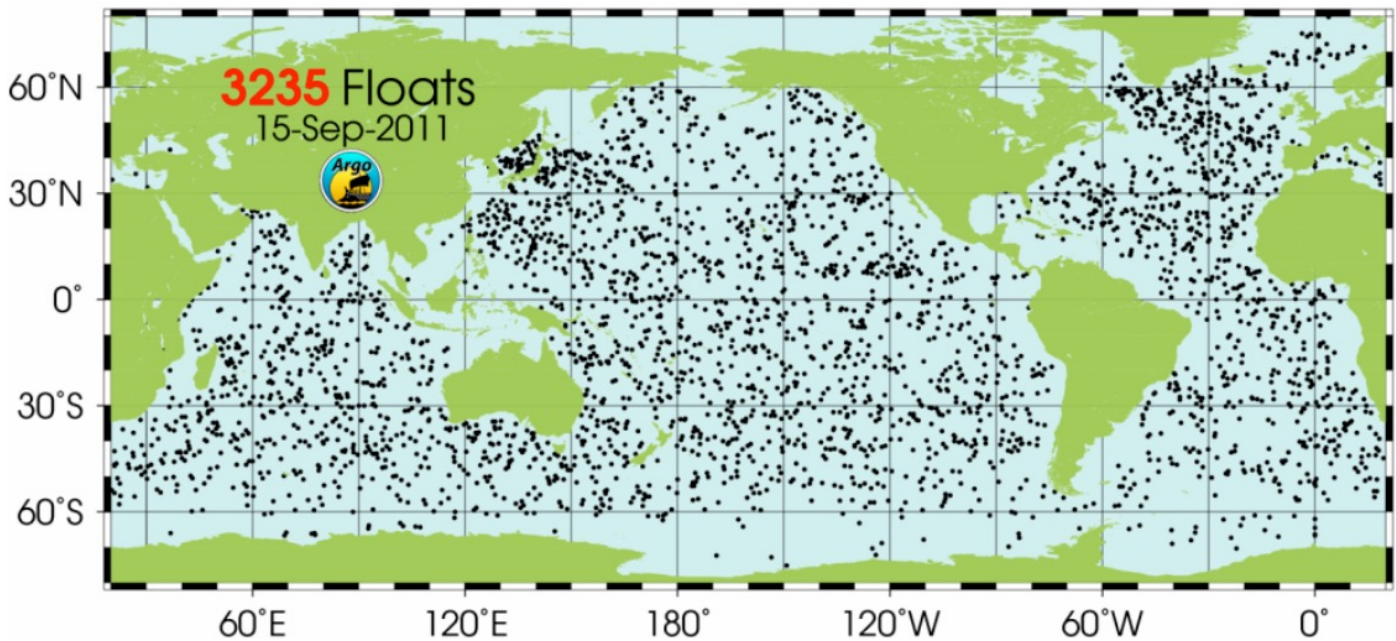
f . Comment une mesure de la chlorinité d'une eau de mer peut permettre de déterminer sa salinité ?



Bouée de mesure de la conductivité en continu.

g . En quoi le suivi de la salinité en un lieu donné peut-il être intéressant ? (ci-dessus, une bouée de mesure de la salinité en continu, installée par l'IFREMER)

4 Une surveillance continue de la salinité



Position des bouées ARGO au 15 septembre 2011.

L'eau des océans est en mouvement permanent. C'est un tapis roulant géant, à l'échelle du globe, d'eaux chaudes ou froides. On connaît une partie de ce tapis roulant : le Gulf Stream.



Une bouée de mesure du système ARGO.

Les mesures de paramètres physico-chimiques de l'eau des océans alimentent les modèles de circulation océanique. En effet, les mouvements des masses d'eau sont régis par trois facteurs principaux :

- les vents de surface pour les courants de surface (non abordé pour l'instant, voir séances ultérieures) ;
- la température : une masse d'eau chaude est moins dense qu'une masse d'eau froide, ce qui entraîne un mouvement ascendant de l'eau plus chaude et descendant de l'eau plus froide ;
- la salinité : plus une eau est salée plus elle est dense, ce qui entraîne un mouvement descendant de cette eau.

L'évolution de cette circulation est sûrement liée au réchauffement climatique et peut être étudiée grâce à des mesures de la salinité de l'eau. Les océans sont donc sous surveillance.

Par exemple, le programme ARGO est lancé depuis plus de dix ans : environ trois mille bouées enregistrent quotidiennement température et salinité de l'eau de mer en surface, au gré de leur errance sur tous les océans. Une de ces bouées est photographiée ci-dessous.

Régulièrement, les bouées émettent leurs données qui sont transmises par satellite. Chaque point sur le document ci-dessus correspond à la position d'une des bouées au 15 septembre 2011.

4.1 Comprendre la notion de salinité

L'eau de mer contient de nombreuses espèces dissoutes, la majorité d'entre elles est sous forme d'ions. Celle-ci est définie comme la masse en gramme d'espèces dissoutes contenues dans un kilogramme d'eau de mer. L'eau de mer de référence appelée « eau de mer normale » à la température de 15 °C et à la pression atmosphérique normale de 1,0 bar, possède une salinité S de $35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

h. La densité de l'eau de mer normale d est égale à 1,02597. Quelle est la masse d'espèces dissoutes dans un m^3 de cette eau de mer ?

i. Proposer un protocole simple permettant de mesurer la salinité d'une eau de mer au laboratoire.

4.2 Mesurer la salinité des océans

Les espèces dissoutes dans l'eau de mer étant essentiellement ioniques, la mesure de la conductivité électrique de l'eau de mer s'est imposée pour en déduire la salinité. Dans les océans, les salinomètres comme ceux présents sur les bouées du programme ARGO mesurent simultanément la température, la pression et la conductivité de l'eau de mer. Elles peuvent réaliser jusqu'à huit mesures de conductivité par seconde, aboutissant à autant de valeurs de salinité.

Les mesures de conductivité permettent de calculer la salinité S en $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'un échantillon d'eau de mer à partir de la formule suivante :

$$S = 0,0080 - 0,1692 \cdot K^{1/2} + 25,3853 \cdot K \\ + 14,0941 \cdot K^{3/2} \\ - 7,0261 \cdot K^2 \\ + 2,7081 \cdot K^{5/2}$$

avec K défini comme le rapport entre la conductivité électrique de cet échantillon d'eau de mer (à 15 °C et à la pression de 1,0 bar), et la conductivité électrique d'une solution de chlorure de potassium de référence de concentration molaire $C = 4,48 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mesurée à la même température et à la même pression.

Données :

- Conductivité molaire ionique des ions chlorure à 15 °C :

$$\lambda(\text{Cl}^-) = 6,10 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Conductivité molaire ionique des ions potassium à 15 °C :

$$\lambda(\text{K}^+) = 5,88 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

j . En utilisant la relation donnant la conductivité électrique d'une solution, calculer la conductivité électrique de la solution de référence de chlorure de potassium.

k . On mesure, à 15 °C, la valeur de cette conductivité électrique $\sigma_{\text{mesurée}} = 4,2914 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Comparer ce résultat à la valeur calculée précédemment. Proposer une explication à l'écart obtenu.

l . Pour un échantillon de l'eau de l'océan arctique (à 15 °C et à la pression de 1,0 bar), on mesure la conductivité $\sigma_{\text{arct}} = 3,9604 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Calculer la valeur de la salinité S d'une solution de cette eau de mer en donnant le résultat avec deux chiffres significatifs. Comparer à la salinité de « l'eau de mer normale ».

5 Activité expérimentale : dosage d'une eau de mer

5.1 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.

5.2 Rappel : la chlorinité d'une eau de mer

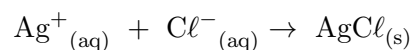
La chlorinité est définie par la masse de chlore équivalente à la quantité d'ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et d'ions bromure $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ dans un kilogramme d'eau. Elle est déterminée par conductimétrie.

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.

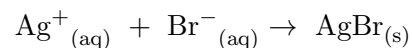
5.3 Rappel : précipitation des ions

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



Autrement dit, le chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ 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 :



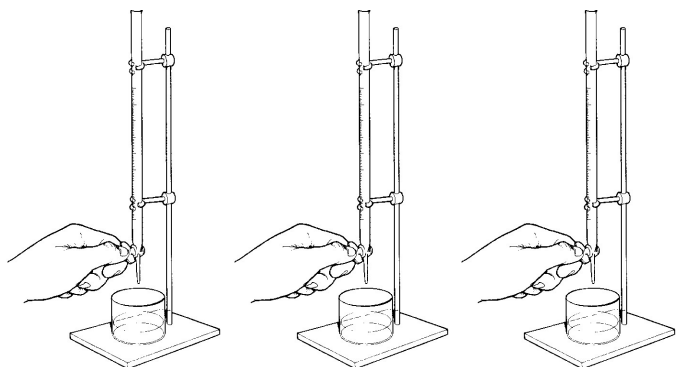
Autrement dit, le bromure d'argent $\text{AgBr}_{(\text{s})}$ est une espèce solide peu soluble dans l'eau : la réaction précédente de « précipitation » est considérée comme totale.

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.

5.4 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.

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

5.5 Dosage direct des ions chlorure et bromure

n. 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.

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

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

q. 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 ?

5.6 Dosage conductimétrique

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

5.7 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 points.
 - 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.

5.8 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.

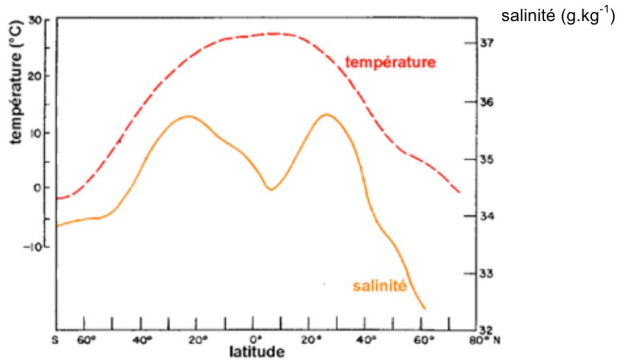
6 Exercices pour la séance n° 12

11.1 N° 1 p. 17 : Un océan stratifié

11.2 N° 4 p. 18 : Titrage des ions chlorure

11.3 Salinité des eaux de surface et climat

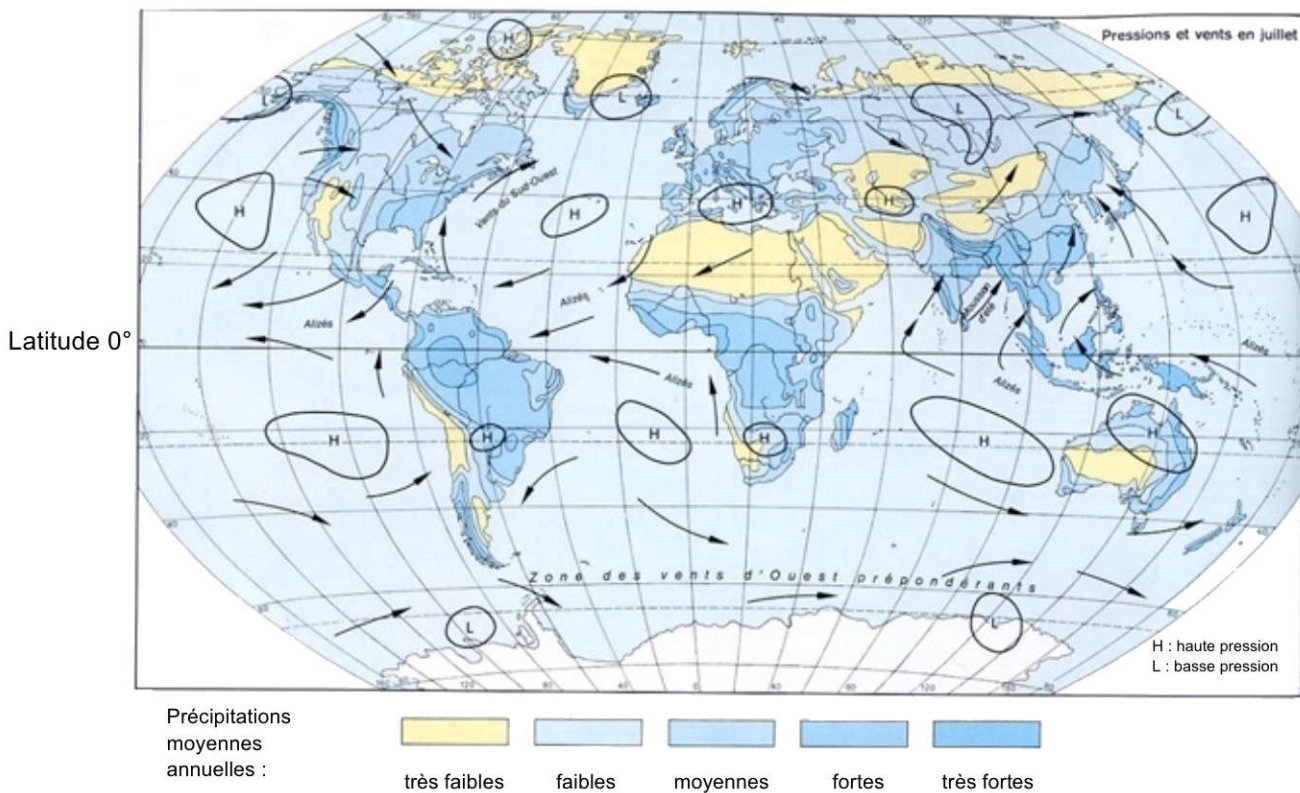
Les mesures relevées par les bouées du programme ARCO, ont permis de relever différents paramètres en fonction de la latitude : température et salinité :



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 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	35	32	39	31