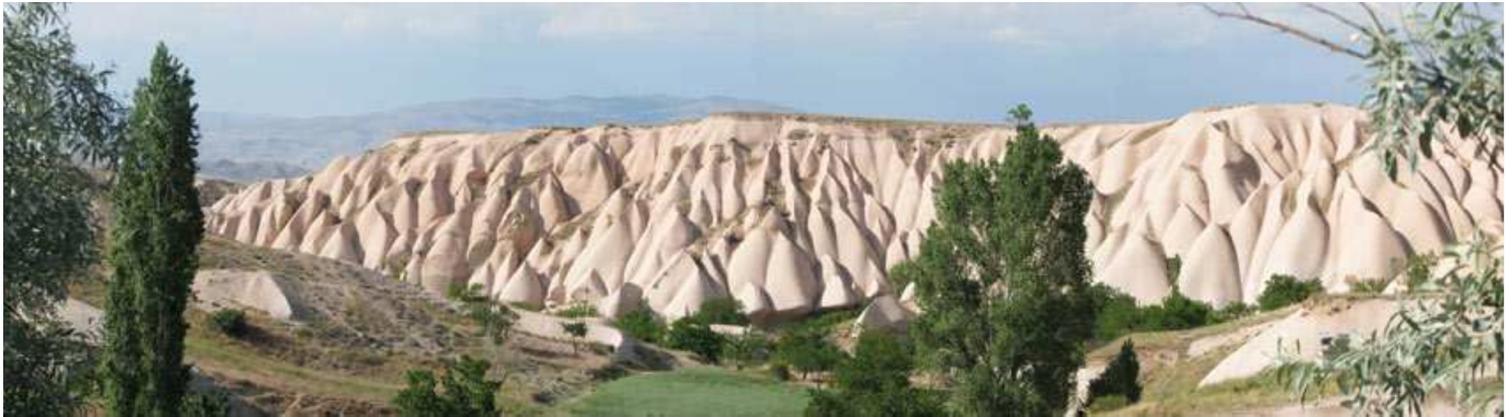


1 Activité documentaire : L'érosion (25 min)



Paysage érodé de Cappadoce en Turquie.

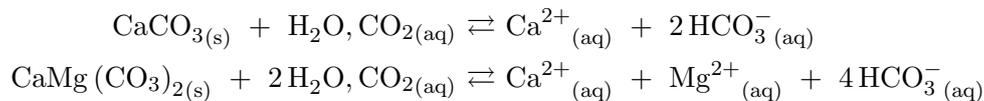
1.1 L'érosion des roches

La légère acidité de l'eau de pluie due à la dissolution du dioxyde de carbone dans l'atmosphère en-

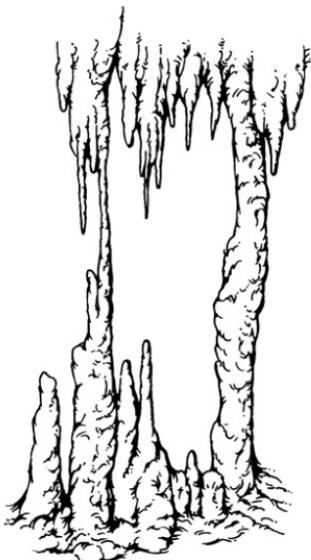
traîne la lente érosion de certaines roches carbonatées (photographie ci-dessus).

La calcite ou carbonate de cal-

cium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, par exemple, se dissolvent dans l'eau en participant aux réactions acido-basiques suivantes :



1.2 Les concrétions



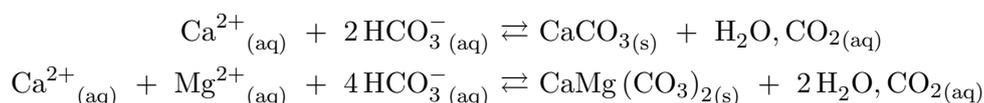
Concrétions.

Lorsque les eaux souterraines chargées en cations $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ ruissellent dans une grotte, elles s'évaporent, augmentant ainsi la concentration en minéraux. Les ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ forment avec les ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ des précipités selon les réactions acido-basiques ci-dessous.

On observe alors des concrétions spectaculaires : stalactites, stalagmites. Cette précipitation s'accompagne d'une libération de dioxyde de carbone.

La précipitation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ a également lieu au fond des océans où sont conduits les ions grâce aux rivières.

- Que provoque la légère acidité des eaux de pluies ? À quoi est-elle due ?
- Quels sont les cations impliqués dans la formation des concrétions présentes dans les grottes ?
- Quel phénomène est responsable de la présence des minéraux dans l'eau ? Ce phénomène est-il lent ou rapide ?



2 Activité expérimentale : Dureté d'une eau (1 h 15)

2.1 Dureté d'une eau

Les eaux naturelles contiennent des ions calcium $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ et magnésium $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ dissous qui sont à l'origine des dépôts de calcaire (carbonate de calcium et carbonate de magnésium).

La dureté d'une eau est liée à la concentration de ces ions dans l'eau. Elle s'exprime par le degré hydrotimétrique français, noté TH, et défini par :

$$1^\circ\text{TH} = 10\,000 \times ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])$$

L'eau est dite douce en dessous de 15°TH et dure au dessus de 35°TH .

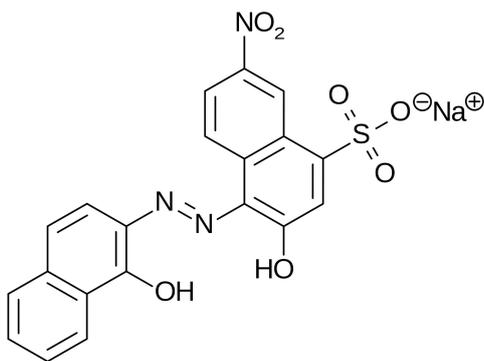
Les inconvénients d'une eau dure sont : les dépôts solides dans les canalisations et sur les éléments de chauffe (chauffeau, machine à laver), et la moindre efficacité des détergents. Les avantages sont un apport d'ions calcium et magnésium bio-disponibles, oligo-éléments intéressants, et une moindre dissolution des canalisations en plomb et en cuivre, métaux toxiques.

d. Notez les titres massiques ou concentrations massiques en ions calcium et magnésium des quatre eaux à disposition : Volvic, Cristalline source Sainte Cécile, Hépar et Contrex.

e. Calculez les concentrations molaires en calcium $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Mg}^{2+}]$ dans chacune des eaux (se répartir le travail).

2.2 Deux complexes

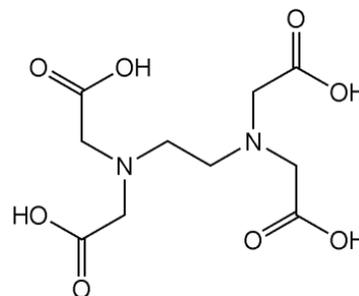
La dureté d'une eau est une grandeur mesurable par dosage colorimétrique. Ce dosage fait intervenir un colorant, le NET, ou noir ériochrome T. Le NET est violet en présence d'ions calcium et magnésium, et bleu dans l'eau distillée. La coloration violette est due à la formation des ions $[\text{CaNET}]^{2+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{MgNET}]^{2+}_{(\text{aq})}$.



Molécule de NET. Bleue en solution aqueuse, violet en présence d'ions calcium ou magnésium.

f. Écrire les équations des réactions entre le NET et les ions calcium et magnésium.

Le réactif titrant est l'EDTA, ou acide éthylènediaminetétraacétique. C'est un *tétraacide* noté H_4Y . Il a la capacité, lorsqu'il est sous la forme d'ions HY^{3-} , de réagir totalement avec les ions calcium et magnésium. Il se forme les ions $[\text{CaHY}]^{-}_{(\text{aq})}$ et $[\text{MgHY}]^{-}_{(\text{aq})}$. Toutes ces solutions aqueuses sont incolores.



Molécule d'EDTA. Elle dispose de quatre H labiles (tétra-acide).

g. Écrire les équations des réactions entre l'ion $\text{HY}^{3-}_{(\text{aq})}$ et les ions calcium et magnésium.

h. Quelle est l'utilité de la solution tampon $\text{pH} = 9,2$?

i. Quels ions se forment préférentiellement ?

2.3 Dosage

- Préparer la burette avec la solution d'EDTA de concentration molaire $c_E = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Préparer deux béchers de capacités adaptées, l'un avec le volume V_{eau} d'eau distillée, l'autre avec le même volume V_{eau} d'eau minérale, qui dépend de l'eau minérale choisie, et pour les deux, les gouttes de NET et de solution tampon V_{tam} indiqués :

Eaux dures Contrex, Vittel ou Hépar :

- $V_{\text{tam}} = 20 \text{ mL}$ de solution tampon, mesuré à l'éprouvette graduée ;
- $V_{\text{eau}} = 10,0 \text{ mL}$ d'eau minérale, mesuré à la pipette jaugée ;
- 2 gouttes de NET.

Eaux douces Volvic ou Cristalline :

- $V_{\text{tam}} = 180 \text{ mL}$ de solution tampon, mesuré à l'éprouvette graduée ;
- $V_{\text{eau}} = 100 \text{ mL}$ d'eau minérale, mesuré à l'éprouvette graduée ;
- 4 gouttes de NET.

Astuce pour les eaux douces : mesurer d'abord le volume d'eau distillée, sans aucun ions, pour le témoin, et ensuite seulement le volume d'eau minérale, chargée en

ions (seulement pour ceux avec une éprouvette de 100 mL). Et rincez la verrerie AVEC la solution à verser !

- Réaliser un dosage précis, à la goutte près, en comparant la teinte avec le bécher témoin. Intercaler une feuille blanche pour mieux apprécier la couleur. On peut diluer le bécher témoin avec quelques millilitres d'eau distillée pour maintenir un même volume dans les deux béchers.

j . Les ions calcium et magnésium sont titrés ensemble. On les notera $X_{(aq)}^{2+}$. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

k. En déduire la relation à l'équivalence entre $n(X^{2+})$, quantité de matière d'ions calcium et magnésium, et $n(\text{EDTA})$, quantités d'ions $\text{HY}_{(aq)}^{3-}$ versés.

l . En déduire $[X^{2+}]$, somme des concentrations des ions calcium et magnésium dans l'eau testée.

m. Calculer le TH.

n. Noter sur l'étiquette de l'eau minérale les valeurs des concentrations massiques, en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, des ions calcium et magnésium. Déduire de ces valeurs les concentrations molaires des ions, puis le TH des eaux. Conclure.

2.4 Comme au Bac

À partir des documents fournis et de la liste de matériel, on souhaite réaliser une expérience permettant de répondre à la problématique : les eaux minérales proposées sont-elles dures ou douces ?

o. Sans se reporter au protocole déjà réalisé, donner de façon détaillée le protocole à mettre en œuvre pour répondre à la problématique (quinze lignes, schéma autorisé voir même conseillé).

3 Éléments de correction du TP n° 11 – Salinité (2 min)

- 1 courbe de dosage conductimétrique avec deux droites d'interpolation ;
- les coefficients de corrélation des deux droites sont donnés et commentés (interpolation valable si le coefficient de corrélation est proche de 1) ;
- Tracé apparent de l'intersection des deux droites pour la lecture du volume équivalent V_E ;
- Écriture de $C_2 = C_1 V_1 / V_2$ à l'équivalence, justifié ;
- Valeur de C_2 en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\pm 5\%$ de la valeur théorique ;
- Protocole du dosage :
 - 1 schéma légendé montrant la sonde conductimétrique et le dispositif d'agitation magnétique ;
 - Remplir la burette (préalablement rincée avec la solution) de solution titrante de nitrate d'argent,

de concentration connue C_1 ;

- La prise d'essai à titrer est constituée de $V_2 = 10,0$ mL de solution d'eau de mer **diluée dix fois**, placée dans un grand bécher, prélevée à la pipette jaugée, préalablement rincée avec la solution ;
- On dilue cette prise d'essai par un grand volume d'eau distillée afin de pouvoir négliger la dilution lors de la descente de burette et afin d'être dans le domaine d'application de la formule de Kohlrausch ;
- On verse le réactif titrant millilitre par millilitre et on mesure la conductivité σ ;
- On trace $\sigma = f(V_2)$, on interpole les deux segments de droite et on trouve le volume équivalent au point de changement de pente, intersection des deux droites d'interpolation.

4 Exercices pour la séance n° 13 (1 h)

12.1 Les avens

Un aven est une caverne creusée dans les roches calcaires. On peut y voir à l'intérieur de superbes concrétions : des stalactites et des stalagmites (photographie ci-dessus).

1. Formation de l'aven

L'air contient du dioxyde de carbone $\text{CO}_{2(g)}$ qui se dissout en partie dans les eaux de ruissellement. Le dioxyde de carbone dissous s'écrit $\text{CO}_{2,H_2O(aq)}$.

Expliquer la formation des fissures puis des cavernes lorsque ces eaux traversent des roches calcaires, à l'aide d'une réaction dont on donnera l'équation.

2. Création des concrétions

2.1. À l'issue de leur traversée des couches calcaires, le calcaire et le dioxyde de carbone se sont transformés en une espèce chimique dissoute dans les eaux de ruissellement.

Quelle est cette espèce ?

2.2. Cette espèce est amphotère : elle est capable de réagir avec elle-même. Écrire l'équation de la réaction acido-basique de l'ion hydrogénocarbonate sur lui-même.

2.3. Lorsqu'une goutte d'eau de ruissellement stagne au plafond de l'aven ou tombe au fond de l'aven, le dioxyde de carbone quitte progressivement la solution. Une stalactite ou une stalagmite se forme alors au

plafond ou au sol.

Expliquer la formation de ces concrétions.

Données :

- Couples acide/base :
($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$)
($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$)
- Le calcaire est constitué de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$ peu soluble dans l'eau pure.
- L'hydrogénocarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(s)$ est soluble dans l'eau.

12.2 Attaque des pluies acides

De nombreuses statues ont été réalisées dans du calcaire. Le calcaire est essentiellement constitué de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$, insoluble dans l'eau.

Imaginons qu'une pluie acide tombe sur une statue en calcaire.

- Écrire les équations des deux réactions successives qui se produisent lorsque les ions H_3O^+ présents dans l'eau de pluie entrent en contact avec le calcaire.
- L'acide carbonique H_2CO_3 n'est pas stable ; il forme du dioxyde de carbone et de l'eau. Écrire l'équation de la deuxième réaction en remplaçant l'acide carbonique par le dioxyde de carbone.
- La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau étant très faible, que devient ce gaz ?
- Pourquoi dit-on que les pluies acides « rongent » les monuments en calcaire ?

Couples acide/base : ($\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$) et ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$).

12.3 Érosion par l'eau en milieu désertique

Dans un milieu désertique, les rares précipitations sont particulièrement fortes (plus de 1 mm/min).

Le ruissellement de l'eau sur les roches est donc très intense : l'eau charrie alors les matériaux et érode le sol. Par ailleurs, en l'absence de couverture végétale, les gouttes de pluie ne sont pas ralenties et possèdent une énergie cinétique suffisante pour désagréger le sol. En tombant, les gouttes projettent en l'air les éléments les plus fins, tout en déchaussant les éléments les plus gros (en parle

d'effet splash). Ces derniers sont ensuite entraînés par le ruissellement de l'eau.

La glace constitue également un agent érosif dans les milieux désertiques. En saison froide, les températures peuvent être basses et le gel fragmente la roche : on parle alors de cryoclastie (ou de gélifraction). Ce phénomène résulte soit d'une différence thermique entre les températures diurnes et nocturnes, soit du gel de l'eau présente dans les fissures.

Les pluies sont classées suivant leur intensité I , qui correspond à la hauteur d'eau précipitée par unité de temps :

$$I = \frac{h}{t}$$

Unités : h en mm ; t en h ; I en mm/h.

- Pluie faible : $I < 3$ mm/h ;
- Pluie modérée : $3 \text{ mm/h} < I < 8 \text{ mm/h}$;
- Pluie forte : $I > 8$ mm/h.

1. Analyse du texte

- Quels sont les deux principaux agents érosifs en milieu désertique ?
- Pourquoi la chute des gouttes d'eau n'est-elle pas ralentie dans ces milieux ?
- Quelle forme d'énergie possèdent les gouttes d'eau en touchant le sol ?
- Expliquer pourquoi les pluies en milieu désertique sont qualifiées de « pluies fortes ».

2. Interprétation

- Quel changement d'état de l'eau intervient lors du phénomène de cryoclastie ?
- La densité de la glace étant plus faible que celle de l'eau liquide, comment évolue le volume d'eau lorsqu'elle gèle ?
- En quoi ce phénomène contribue-t-il à l'érosion de la roche ?

3. Recherche

Quels autres facteurs peuvent intervenir lors de l'érosion des roches en milieu désertique ?

5 Corrigé de l'activité documentaire 4 de la séance 11 « Une surveillance continue de l'océan » (5 min)

j. Loi de Kohlrausch :

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

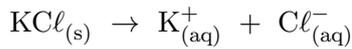
Les ions présents dans une solution de chlorure de

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 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) :

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

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 :

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

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.

1. 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 :

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

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.

6 Correction des exercices de la séance n° 11 (5 min)

11.1 N° 1 p. 17 : Un océan stratifié

Cet exercice est corrigé dans votre livre.

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

1. Pour préparer un volume de solution fille de 250 mL dilué au 1/100^e, il faut prélever un volume de 2,50 mL de solution mère avec une pipette jaugée (verrerie de précision). Ce volume est ensuite placé dans une fiole jaugée de 250 mL, et on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, sans oublier d'homogénéiser à la fin.

2. Calculons la quantité de matière n en soluté apporté :

$$n = \frac{m}{M}$$

$m = 8,5 \text{ g}$ et $M = 107,9 + 14,0 + 3 \times 16,0 = 169,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la masse molaire du nitrate d'argent $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$. Application numérique :

$$n = \frac{8,5}{169,9} = 0,050 \text{ g}$$

On en déduit la concentration en ion argent, noté C_2 :

$$C_2 = [\text{Ag}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,050}{0,500} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a besoin de l'incertitude sur cette concentration à la question suivante :

$$\Delta C_2 = C_2 \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}$$

avec les masses m et M est au dixième de gramme $\Delta m = \Delta M = 0,1 \text{ g}$ et le volume au centième $\Delta V = 0,25 \text{ mL}$:

$$\Delta C_2 = 0,10 \times \sqrt{\left(\frac{0,1}{8,5}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{169,9}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{250}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \Delta C_2 = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3. L'énoncé n'indique pas le volume de la *prise d'essai* : $V_1 = 50,0$ ml de solution d'eau de mer diluée. À l'équivalence, le soluté titré Cl^- noté 1 et le soluté titrant Ag^+ noté 2 sont en quantités stoechiométriques. Les coefficients stoechiométriques de l'équation de la réaction de dosage qui valent tous un, donc :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2,\text{éq}}$$

La concentration en ions chlorure est donc :

$$C_1 = \frac{C_2 V_{2,\text{éq}}}{V_1} = \frac{0,10 \times 4,5}{50,0} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'incertitude associée est la racine carré de la somme des carrés des incertitudes relatives :

$$\Delta C_1 = C_1 \sqrt{\left(\frac{\Delta C_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2}$$

avec $\Delta V_2 = 0,1$ mL donné par l'énoncé, et les volumes au $1/100^{\text{e}}$ ou à 1% (verrerie de précision).

$$\Delta C_1 = 9,0 \times 10^{-3} \sqrt{\left(\frac{0,001}{0,10}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{4,5}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \Delta C_1 = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

4. Concentration massique :

$$C_m = C_1 M = 9,0 \times 10^{-3} \times 35,5 = 0,32 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'eau de mer a été diluée 100 fois, donc sa concentration massique est :

$$100 \times 0,32 = 32 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

11.3 Salinité des eaux de surface et climat

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.
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'Amazone par exemple, qui vient diluer l'eau de mer à leurs embouchures.
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 Amazone, 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 ».
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.