



Exercices de révision2

Sujet I– L'acidification des océans

Moules et huîtres menacées par l'acidification des océans

Depuis le début de l'ère industrielle, les émissions anthropiques (1) de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère ont fortement augmenté ...

Frédéric Gazeau, chercheur à l'Institut Néerlandais d'Écologie, et ses collègues dont Jean-pierre Gattuso, directeur de recherche au laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-mer (CNRS/Université Pierre et Marie Curie) ont examiné la réponse des huîtres et des moules cultivées en Europe à l'acidification des océans.

Les résultats, publiés dans la revue *Geophysical Research Letters*, sont sans appel : ils montrent pour la première fois que ces mollusques seront directement affectés par le bouleversement en cours de la composition chimique de l'eau de mer. Au-delà de leur intérêt commercial, les moules et les huîtres rendent des services écologiques très importants : elles créent par exemple des habitats permettant l'installation d'autres espèces, contrôlent en grande partie les flux de matière et d'énergie et sont d'importantes proies pour les oiseaux au sein des écosystèmes qui les abritent. Un déclin de ces espèces aurait donc des conséquences graves sur la biodiversité des écosystèmes côtiers et sur les services qu'elles rendent aux populations humaines.

Note (1) : anthropique : lié aux activités humaines.

d'après <http://www2.cnrs.fr/communiqu/1054.htm>

<http://www.science.gouv.fr/fr/actualites/bdd/res/2555/moules-et-huitres-menaces-par-l-acidification-des-océans/>

Dans cet exercice on s'intéresse :

- dans les parties 1 et 2, au processus dit « acidification de l'océan » et à ses conséquences sur les organismes calcificateurs comme les coraux et les mollusques qui fabriquent un squelette ou une coquille calcaire ;
- dans la partie 3 à la surveillance par satellite du dioxyde de carbone à l'origine de ce phénomène.

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes les unes des autres.

1. Acidification des océans

Les documents utiles à la résolution de cette partie sont donnés en fin de l'exercice.

1.1. Que peut-on déduire des courbes du **document1** ?

1.2. Aujourd'hui, les océans ont un pH voisin de 8,1 soit 0,1 unité plus faible qu'au moment de la révolution industrielle.

1.2.1. À partir des **documents 2 et 3**, montrer qu'une augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère conduit à une diminution du pH dans l'eau.

1.2.2. Montrer qu'une diminution de 0,1 unité pH au voisinage de 8,1 représente une augmentation de la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ d'environ 30%.

Le carbone est principalement présent dans les océans sous trois formes qui coexistent : l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ et l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. Ce dernier étant instable en solution aqueuse, s'écrit $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

On note K_a la constante d'acidité associée au couple acide / base noté HA / A^- . On peut montrer que

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$. Soient K_{a1} et K_{a2} les constantes d'acidité des couples associés aux espèces

carbonées des réactions 1 et 2 du **document 3**.

On pose $C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^{-}] + [\text{CO}_3^{2-}]$.

Le diagramme du **document 4** représente les variations en fonction du pH des rapports :

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CO}_2]}{C_T}, \alpha_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T}, \alpha_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

2.1. Dédire de ce diagramme les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} .

2.2. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

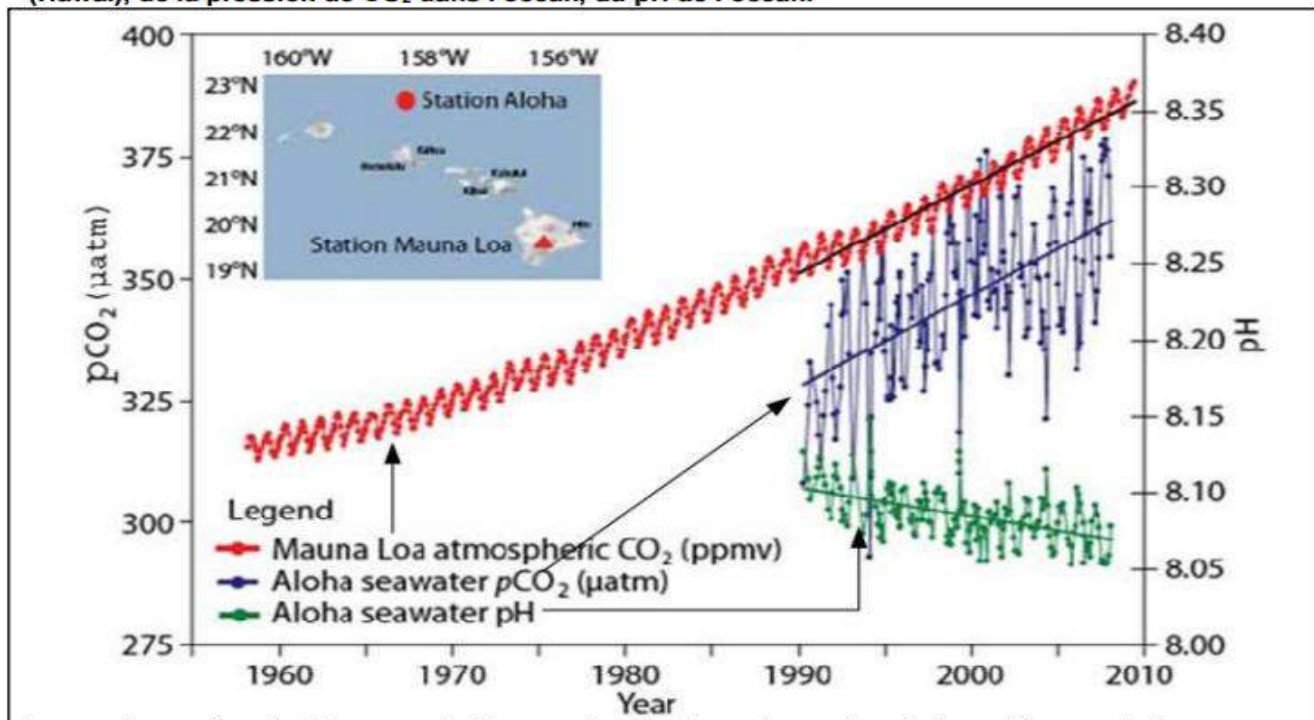
2.3. Évaluer α_1 , α_2 et α_3 dans les océans.

2.4. La variation de pH observée a-t-elle modifié de manière notable la valeur de α_2 ?

2.5. Quelle est la conséquence de l'augmentation du dioxyde de carbone dissous pour les organismes marins qui ont une coquille à base de carbonate de calcium ? Justifier à l'aide d'un des documents.

DOCUMENTS DE L'EXERCICE II

Document 1 – Évolution depuis 1958 de la composition en CO_2 dans l'atmosphère à Mauna Loa (Hawaï), de la pression de CO_2 dans l'océan, du pH de l'océan.



La courbe représentant la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère exprimée en ppmv (partie par million par volume) n'est qu'une indication de l'évolution de cette concentration sans souci d'échelle.

Afin de comparer le contenu en CO_2 de l'atmosphère et de l'eau de mer, on définit la pression de CO_2 dans l'océan :

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2]}{\beta} \quad \text{où } \beta \text{ est le coefficient de solubilité du } \text{CO}_2.$$

Document 2 – Loi de Henry

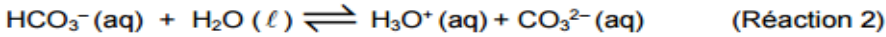
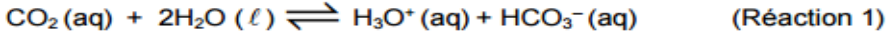
La dissolution d'un gaz dans l'eau obéit à la loi de Henry selon laquelle à température constante, la concentration C du gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle p qu'exerce ce gaz au-dessus du liquide.

À chaque instant un pourcentage constant des molécules du gaz dissous dans la phase liquide repasse à l'état gazeux et s'échappe du liquide mais dans le même temps le même pourcentage des molécules de ce gaz passe en solution. Lorsque les deux flux se compensent, l'équilibre de saturation est atteint, soit pour le dioxyde de carbone :

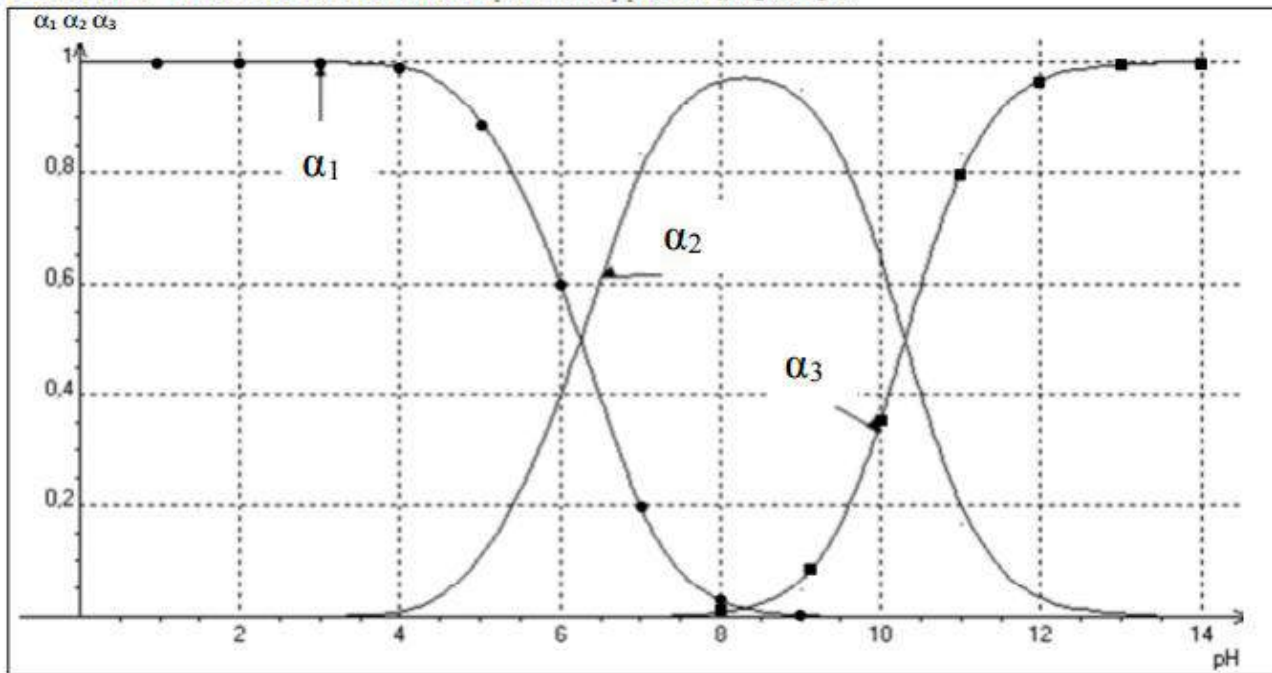


Document 3 - Réactions d'équilibre des espèces carbonées

Dans les eaux de surface de l'océan, le carbone se présente sous trois formes minérales dissoutes en équilibre chimique selon les réactions ci-dessous :

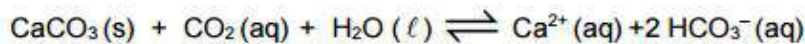


Document 4 - Variation en fonction du pH des rapports α_1, α_2 et α_3 .



Document 5 - Réaction de dissolution du carbonate de calcium.

En présence d'un excès de dioxyde de carbone, le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ se dissout selon l'équation :



1. Acidification des océans

1.1. (1,5) Le document 1 montre qu'à Mauna Loa la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère augmente depuis 1958, ce qui entraîne une hausse de la pression de CO_2 et une baisse du pH de l'océan.

1.2.1. (1) Le document 2 permet de comprendre que si la concentration en dioxyde de carbone gazeux dans l'air augmente alors la concentration en CO_2 aqueux dans l'océan augmente aussi.

Le document 3 montre que l'apparition de CO_2 aqueux dans l'océan a pour conséquence la formation d'ions oxonium H_3O^+ dans l'océan via les réactions 1 et 2.

Comme $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, si $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente alors le pH diminue.

1.2.2. (1)

Si la concentration en ions oxonium augmente de 30 % alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{après}} = 1,3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{avant}}$.

$$\text{pH}_{\text{après}} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{après}} = -\log 1,3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{avant}} = -\log 1,3 - \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{avant}}$$

$$\text{pH}_{\text{après}} = -0,11 + \text{pH}_{\text{avant}}$$

On montre ainsi que le pH diminue de 0,11 unité lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente de 30%.

$$\text{Autre méthode : } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{après}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{avant}}} = \frac{10^{-\text{pH}_{\text{après}}}}{10^{-\text{pH}_{\text{avant}}}} = 10^{-\text{pH}_{\text{après}} + \text{pH}_{\text{avant}}}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{après}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{avant}}} = 10^{-8,0+8,1} = 10^{0,1} = 1,3 \text{ ce qui correspond à une hausse d'environ 30\%.}$$

2. Le carbone dans les océans

2.1. pH = pK_a + log($\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$) ainsi **(0,25)** lorsque $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ alors $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Pour le couple associé à la réaction 1, lorsque $[\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-]$ alors $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$.

$$\text{On a } \frac{[\text{CO}_2]}{C_T} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T}, \text{ soit } \alpha_1 = \alpha_2.$$

Le document 4 permet de déterminer graphiquement pK_{a1} :

$$15,6 \text{ cm} \rightarrow 14 \text{ unités pH}$$

$$7,0 \text{ cm} \rightarrow \text{pK}_{a1}$$

(0,25) Ainsi $\text{pK}_{a1} = 6,3$

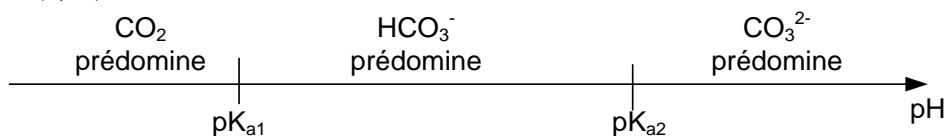
De même $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-]$ lorsque $\alpha_2 = \alpha_3$

$$15,6 \text{ cm} \rightarrow 14 \text{ unités pH}$$

$$11,5 \text{ cm} \rightarrow \text{pK}_{a2}$$

(0,25) Ainsi $\text{pK}_{a2} = 10,3$

2.2. (0,75)



2.3. (0,75) D'après l'énoncé (cf. 1.2.), aujourd'hui les océans ont un pH voisin de 8,1.

Sur le document 4, on cherche les ordonnées α_1 , α_2 et α_3 des points d'abscisse $\text{pH} = 8,1$.

Il est difficile de faire preuve de précision vu les faibles valeurs de α_1 et α_3 .

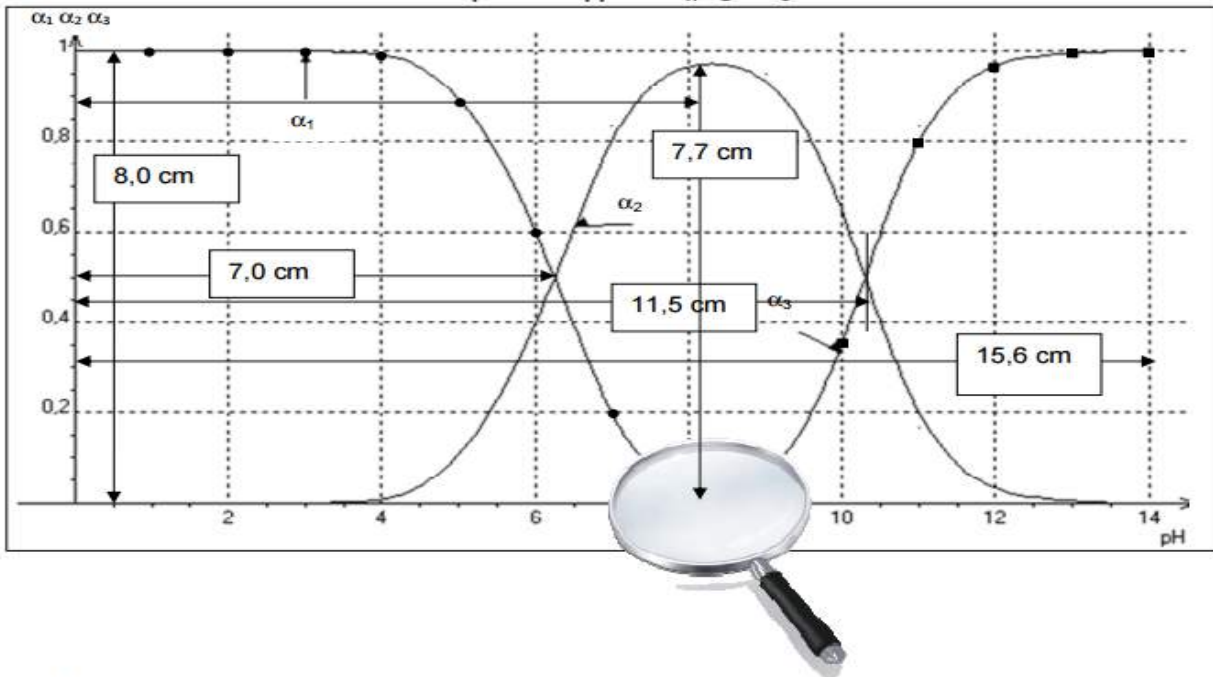
On trouve approximativement $\alpha_1 = 0,03$, tandis qu' α_3 est plus faible $\alpha_3 = 0,01$.

Pour α_2 :

$$8,0 \text{ cm} \rightarrow 1$$

$$7,7 \text{ cm} \rightarrow \alpha_2 \quad \text{Donc } \alpha_2 = 0,96.$$

On doit vérifier que $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$.



2.4. (0,25) La forme arrondie de la courbe représentative de α_2 aux alentours de pH = 8,1 permet de dire que la valeur de α_2 est peu modifiée par une variation de pH de 0,1 unité.

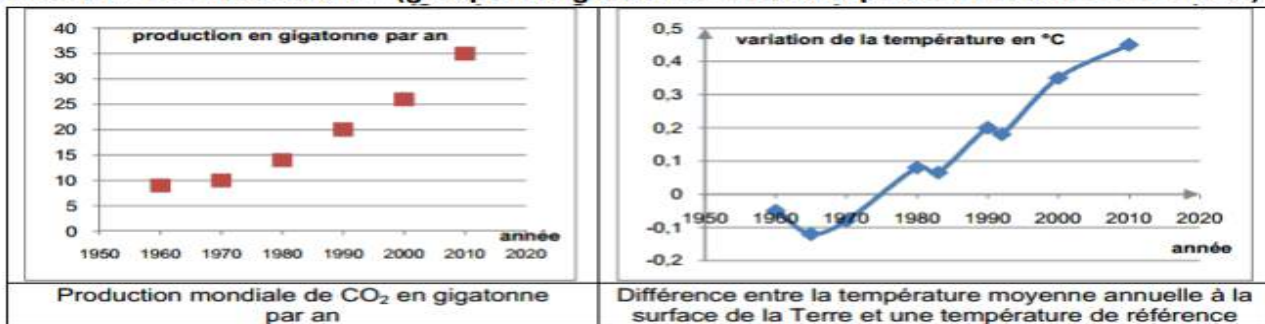
2.5. (0,25) Le document 5 indique qu'en présence d'un excès de dioxyde de carbone, le carbonate de calcium se dissout.

(0,5) L'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone dissous a pour conséquence la dissolution des coquilles des organismes marins et donc leur amincissement voire leur disparition.

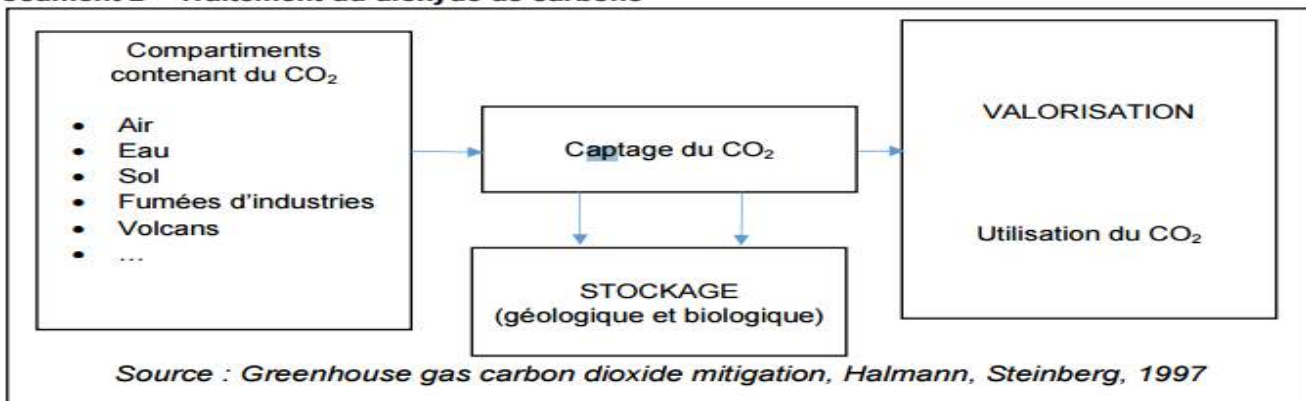
Sujet3- Une voie de valorisation possible pour le dioxyde de carbone

Diminuer les émissions de gaz carbonique constitue l'un des défis majeurs du XXI^e siècle. Si aujourd'hui, une faible quantité (0,5%) des émissions de CO₂ issues des activités humaines est valorisée au niveau mondial, certains experts estiment que la valorisation du CO₂ pourrait à terme absorber annuellement jusqu'à 5 à 10% des émissions mondiales.

Document 1 – Données du GIEC (groupe intergouvernemental d'expert sur l'évolution du climat)



Document 2 – Traitement du dioxyde de carbone



Document 3 – L'hydrogénation, une voie de valorisation du dioxyde de carbone

Actuellement, le CO₂ est valorisé soit de manière directe, par exemple en étant utilisé comme gaz réfrigérant, soit de manière indirecte. Le CO₂ est alors converti en un autre produit d'intérêt industriel. L'hydrogénation du CO₂ (réaction avec le dihydrogène et production d'eau dite réaction de Sabatier) est la voie de conversion la plus étudiée. Elle peut conduire directement à la formation d'alcools, d'hydrocarbures... C'est ainsi que les synthèses du méthanol et de l'éthanal CH₃-CHO sont souvent envisagées, de même que la réaction qui mène au méthane. Cette dernière implique toutefois une plus large consommation de dihydrogène.

Document 4 – Unité de production de méthane au Japon

L'un des grands groupes pétroliers – BP – et l'université technologique de Tohoku développent, depuis 2003, une unité pilote de production de méthane à partir de CO₂ industriel et de dihydrogène produit par électrolyse de l'eau de mer. Cette électrolyse est alimentée par de l'énergie solaire.

L'unité consomme 4 m³/h de dihydrogène et 1 m³/h de CO₂ pour produire 1 m³/h de méthane. À l'heure actuelle, le méthane produit n'est pas utilisé industriellement mais pourrait être utilisé comme combustible pour produire de l'électricité ou comme carburant pour des véhicules.

La production d'électricité avec ce méthane serait préférable, elle permettrait le recyclage des émissions de CO₂ ; alors que l'utilisation du méthane comme carburant pour véhicule n'autoriserait pas ce recyclage car les émissions de CO₂ sont diffuses.

D'après le rapport de l'ADEME – panorama sur la valorisation du CO₂, juin 2010.

Données énergétiques

Énergie nécessaire pour :

- réaliser l'électrolyse de l'eau afin de fabriquer 1,0 m³ de dihydrogène : 20,0 MJ ;
- capturer et stocker 1,0 m³ de dioxyde de carbone industriel : 8,0 MJ
- réaliser l'hydrogénation de 1,0 m³ de CO₂ selon la réaction de Sabatier : 7,0 MJ

Énergie récupérable par la combustion de 1,0 L de méthane : 33,0 kJ

Synthèse de documents

Questions préalables

- À l'aide de vos connaissances et des documents fournis, proposez trois pistes mises en œuvre actuellement pour limiter l'émission de CO₂ dans l'atmosphère.
- Faire le bilan énergétique global de la production et de la combustion de 1,0 m³ de méthane obtenu par hydrogénation du CO₂.

Synthèse

À partir des documents et de vos connaissances, rédigez (environ 20 lignes) une synthèse argumentée répondant à la problématique suivante :

Quels sont les enjeux environnementaux et l'intérêt énergétique de la valorisation du dioxyde de carbone ?

Corrigé sujet II– Une voie de valorisation possible pour le dioxyde de carbone

Questions préliminaires :

1) Pour limiter l'émission de CO₂ dans l'atmosphère on peut :

- Limiter l'utilisation de combustibles fossiles comme le charbon ou le pétrole ;
- Utiliser le CO₂ produit en le piégeant dans le sous-sol par exemple ;
- Éviter la déforestation ;
- Transformer le dioxyde de carbone en méthane ou un autre produit de synthèse.

2) Bilan énergétique global de la production et de la combustion de 1,0 m³ de méthane :

- L'unité consomme 4 m³ de dihydrogène, soit une énergie électrique de :
 $E_{el} = 4 \times 20,0 = 80,0 \text{ MJ}$
- Elle consomme également 1 m³ de CO₂, soit $E = 8,0 \text{ MJ}$
- Réaliser l'hydrogénation de 1,0 m³ de CO₂ suivant la réaction de Sabatier nécessite 7,0 MJ.

Au total $E_{consommée} = 80,0 + 8,0 + 7,0 = 95,0 \text{ MJ}$

Énergie récupérable par combustion de 1 m³ de méthane :

$E_{récupérable} = 1000 \times 33,0 = 3,30 \times 10^4 \text{ kJ} = 33,0 \text{ MJ}$

Bilan global : $E_{récupérable} - E_{consommée} = -62,0 \text{ MJ}$

Pour produire 1 m³ de méthane par hydrogénation du dioxyde de carbone, il faut dépenser 62,0 MJ.

Exemple de synthèse :

Depuis de nombreuses années, l'augmentation du taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère pose des problèmes environnementaux. L'Homme essaie de compenser cette augmentation en valorisant le dioxyde de carbone. On peut se poser la question :

Quels sont les enjeux environnementaux et l'intérêt énergétique de la valorisation du dioxyde de carbone ?

Nous pouvons voir, dans le document 1, une augmentation exponentielle de la production de dioxyde de carbone et parallèlement une augmentation de la variation de température annuelle. On peut penser que le dioxyde de carbone est responsable de ce réchauffement, le dioxyde de carbone étant un gaz à effet de serre.

Il est donc nécessaire d'un point de vue écologique de diminuer la quantité de dioxyde de carbone émise dans l'atmosphère. Plusieurs pistes sont étudiées, comme le stockage qu'il soit géologique ou biologique. Cependant ce stockage a un prix et de plus, dans le cas du stockage géologique, le dioxyde de carbone n'est pas éliminé.

On préfère, actuellement, valoriser le dioxyde de carbone en le transformant en combustible comme le méthane, en l'utilisant comme gaz réfrigérant ou en effectuant des synthèses de matières premières pour l'industrie.

Là aussi ces opérations ont un prix, par exemple la synthèse du méthane consomme plus d'énergie qu'elle n'en produit. De plus la combustion du méthane entraînerait une formation de dioxyde de carbone.

Actuellement de nombreux chercheurs travaillent sur ce problème, on peut penser qu'une solution à la fois économiquement rentable et écologique sera trouvée d'ici quelques années.

