

Quelques expériences simples sur l'autre problème du CO₂ : l'acidification des océans

Alain Mazaud

Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, CEA / CNRS / Université Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, Gif-sur-Yvette

L'expérience proposée a pour but d'illustrer le rôle du dioxyde de carbone (CO₂) dissous dans l'acidification des océans. Elle offre aussi l'occasion d'une discussion sur le cycle du carbone : respiration, photosynthèse et répartition entre les différents réservoirs (océan, atmosphère, végétation et sols) du CO₂ émis par les activités humaines et en particulier celui issu de la combustion des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel). Elle s'adresse à des scolaires de niveaux variés et au grand public. Le déroulé ci-dessous convient à des élèves du primaire et du collège, il peut être adapté selon l'auditoire.

En guise d'introduction, on peut demander aux élèves ce qui est acide. Ceux-ci pensent naturellement au citron, vinaigre, éventuellement aux acides que l'on peut acheter en droguerie ou qu'on utilise dans les expériences de chimie.

On rappelle aussi, de manière interactive avec les élèves, que le changement climatique sur les dernières dizaines d'années est dominé par un réchauffement, principalement provoqué par une augmentation de l'effet de serre due aux émissions de dioxyde de carbone par les activités humaines. On peut alors faire dire aux élèves, par un jeu de questions-réponses, que c'est la combustion de combustibles fossiles (comme le charbon, les produits dérivés du pétrole et le gaz naturel), mais aussi la déforestation, qui relâchent du CO₂ dans l'atmosphère. On précise alors que ces combustibles fossiles sont enfouis dans le sous-sol depuis des dizaines de millions d'années et donc que le CO₂ issu de leur combustion vient augmenter la concentration naturelle de CO₂ atmosphérique.

On peut aussi indiquer que le CO₂ émis par la respiration des 7 milliards d'humains ne joue pas sur l'évolution du climat. En effet, les végétaux et animaux que nous mangeons ont « pris » à l'atmosphère une quantité équivalente de CO₂ lors de leur croissance. Ce cycle court ne joue pas sur l'évolution du climat, les échelles de temps mises en jeu étant 30 ans ou plus.

Il est alors important de préciser que tout le CO₂ émis par les activités humaines ne reste pas dans l'atmosphère. La végétation, par la photosynthèse, en absorbe environ un quart qui se répartit entre la biomasse et les sols. Un autre quart est stocké dans les océans. La moitié restante s'accumule dans l'atmosphère, provoquant l'augmentation de la concentration de CO₂ (plus de 400 parties par million aujourd'hui contre 280 au début de l'ère industrielle, vers 1800).

Les expériences proposées visent à illustrer une autre conséquence, encore relativement peu médiatisée, de l'augmentation de la concentration de CO₂ : l'acidification des océans due à la dissolution du CO₂ dans l'eau.

Les expériences

On verse quelques gouttes d'indicateur d'acidité (pH, encadré 1) dans un gobelet ou un verre transparent rempli d'un peu d'eau : il s'agit ici d'un produit du commerce servant à tester l'acidité de l'eau des aquariums, il permet une bonne visualisation des nuances des changements d'acidité. On demande aux élèves de mémoriser la couleur, après avoir précisé que l'indicateur change de couleur selon l'acidité et positionné l'échelle des couleurs à côté

But pédagogique : illustrer le rôle du dioxyde de carbone dans l'acidification des océans et les conséquences de cette acidification.

Public : élèves du primaire au collège, grand public.

Matériel nécessaire : verres ou gobelets transparents, pailles, eau plate (robinet) et gazeuse, indicateur coloré de pH du commerce (test pH pour aquarium), feuille de papier blanche, vinaigre blanc, craie naturelle ou pierre calcaire.

du gobelet (dans notre cas, plus c'est jaune, plus c'est acide). La couleur bleutée indique une neutralité ou une légère basicité (pH entre 7,5 à 8, voir figure 1, a et b).

L'expérimentateur souffle dans l'eau avec une paille pendant une vingtaine de secondes. On observe alors un changement de couleur de l'indicateur qui témoigne d'une augmentation de l'acidité (figure 1, c et d).

Une partie du CO_2 produit par la respiration et rejeté par les poumons de l'expérimentateur se dissout dans l'eau. Associé à des molécules d'eau, ce CO_2 dissous constitue un acide faible, l'acide carbonique, qui libère des ions hydrogène (H^+) (encadré 2). Cette libération augmente l'acidité de l'eau, ce qui en diminue le pH et provoque le changement de couleur.

Dans les océans, il y a des échanges importants entre l'atmosphère et les eaux de surface. L'eau suit des processus d'évaporation et de condensation, les gaz, qui se dissolvent dans l'eau de mer ou qui au contraire s'en échappent pour retourner à l'atmosphère, si bien que la concentration en CO_2 de l'atmosphère et des eaux de surface océaniques sont quasiment en équilibre.

L'augmentation récente de la concentration en CO_2 atmosphérique se traduit donc par une augmentation du CO_2 dissous dans l'eau de mer. La libération des ions hydrogène (H^+) qui en résulte (encadré 2) augmente l'acidité de l'eau de mer. Cette augmentation du CO_2 dissous consomme également des ions



Figure 1. a) Situation initiale : l'eau du robinet a un pH neutre, voire légèrement basique, b) l'expérimentatrice commence à souffler, c) au bout d'une vingtaine de secondes, l'indicateur coloré indique que l'eau s'est acidifiée, d) situation finale : vue rapprochée du gobelet après avoir soufflé.

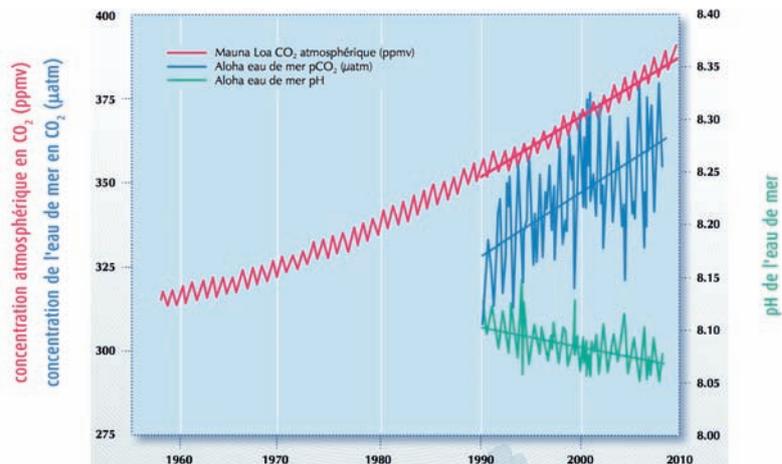


Figure 2. Mesure de la concentration de CO_2 atmosphérique à Mauna Loa (Hawaii), du pH de surface et de la quantité de CO_2 dissous (pCO_2) à la station Aloha dans l'océan Pacifique. D'après Feely *et al.* (2009). ppmv : partie par million en volume (correspond à un volume d'un gaz mélange dans un million de volumes d'air). μatm : micro-atmosphère (l'unité est comparable aux ppmv mais permet de mesurer la concentration en CO_2 dissous dans l'eau).

1. L'échelle du pH

L'échelle du pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Elle a été établie en 1909 et c'est un indice logarithmique de la concentration en ions hydrogène (H^+) dans une solution aqueuse. L'échelle est « inversée » : le pH diminue lorsque la concentration en ions hydrogène augmente. L'eau pure a un pH de 7. Les liquides dont le pH est inférieur à 7 sont acides, tandis que ceux dont le pH est supérieur à 7 sont basiques. Un liquide ayant un pH de 4 est dix fois plus acide (contient dix fois plus d'ions H^+ hydratés (notés H_3O^+) qu'un liquide ayant un pH de 5 et cent fois plus acide qu'un liquide d'un pH de 6. L'eau de mer a un pH d'environ 8,1 ; elle est donc considérée comme légèrement basique. La gamme de pH est généralement donnée de 0 à 14, même si des valeurs inférieures et supérieures sont théoriquement possibles.

carbonates (CO_3^{2-}) présents dans l'eau, réduisant de ce fait la quantité de ces ions utilisés pour la fabrication des coquilles et des squelettes calcaires des organismes marins. La calcification devient alors plus difficile à réaliser et peut même être totalement inhibée. Les projections reposant sur les modèles climatiques montrent que l'océan Arctique sera le premier à passer d'un état « saturé » en ions carbonates, état permettant la conservation des structures de carbonate de calcium comme les coquilles et les squelettes, à un état « sous-saturé », se traduisant par la dissolution de ces structures. Si la concentration de l'atmosphère en CO_2 , et donc celle de l'océan, continuent d'augmenter au rythme actuel, environ 10 % de la

surface de l'océan Arctique aura franchi ce seuil en 2018 et environ la moitié en 2050. La diminution de pH observée est d'environ 0,1 unité depuis l'ère industrielle (voir la figure 2 pour les 20 dernières années). Cette diminution peut paraître faible, mais comme l'échelle de pH est logarithmique (encadré 1), cela représente une augmentation de 30 % de la concentration en ions hydrogène (et donc de l'acidité).

On illustre les conséquences sur le milieu marin de l'acidification de l'océan provoquée par l'augmentation du CO_2 qui s'y dissout. Pour cela, on réalise l'expérience classique qui consiste à verser du vinaigre blanc sur une roche calcaire ou sur une craie

2. La dissolution du CO₂ dans l'eau

Une partie du dioxyde de carbone de l'atmosphère, noté CO₂(atmo), se dissout dans l'eau de surface :



avec $p\text{CO}_2(\text{atmo}) = k_{\text{Henry}} [\text{CO}_2]$, selon la loi de Henry, où $k_{\text{Henry}} = 29,76 \text{ atm}/(\text{mol}/\text{L})$ à 25 °C, $[\text{CO}_2]$ étant la concentration de CO₂ dans l'eau et $p\text{CO}_2(\text{atmo})$ la pression partielle en CO₂.

Une partie de ce CO₂ dissous s'hydrate, pour former l'acide carbonique selon la réaction :



La constante d'équilibre $K_{\text{hyd}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2]$, vaut $\approx 1,2 \times 10^{-3}$ pour l'eau de mer. La majorité du CO₂ n'est donc pas convertie en acide carbonique et reste sous la forme de CO₂ dissous.

L'acide carbonique possède une double acidité : la première pour la dissociation en ions bicarbonates s'écrit :



$$K_{a10} = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,5 \times 10^{-4}, pK_{a10} = -\log_{10}(K_{a10}) = 3,6$$

On ré-écrit en général cette première acidité en partant du CO₂, l'hydratation donnant l'acide carbonique étant alors intégrée dans K_{a1} :



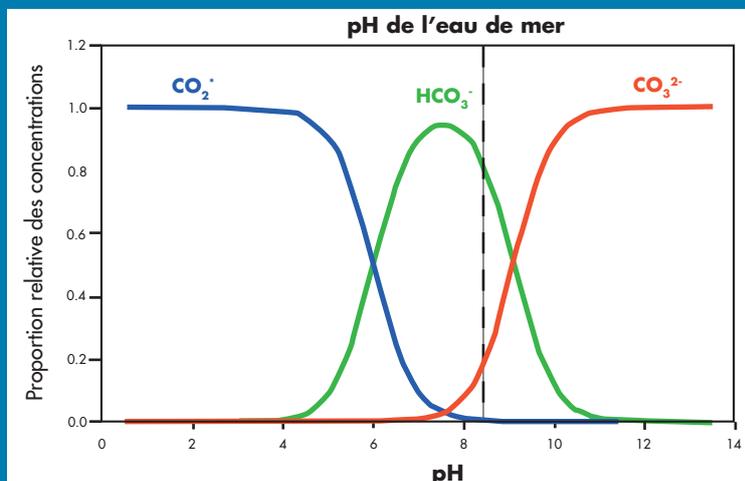
$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+] / [\text{CO}_2] = 4,6 \times 10^{-7}, pK_{a1} = -\log_{10}(K_{a1}) = 6,3$$

La seconde acidité pour la dissociation des ions bicarbonates en ions carbonates s'écrit :



$$K_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 4,7 \times 10^{-11}, pK_{a2} = -\log_{10}(K_{a2}) = 10,3$$

Ces deux dernières réactions libèrent des ions H⁺ réduisant ainsi le pH de la solution. Comme ces réactions sont incomplètes, le CO₂ (ou l'acide carbonique H₂CO₃) de même que l'ion bicarbonate HCO₃⁻ sont appelés acides faibles. De ces équilibres on peut calculer l'abondance des espèces en fonction du pH (figure) :



Abondances relatives en fonction du pH du CO₂ (incluant le H₂CO₃), des ions bicarbonate HCO₃⁻ et des ions carbonate.

Le calcaire, ou carbonate de calcium, a pour formule brute CaCO₃. La production de calcaire nécessite donc des ions carbonates CO₃²⁻. Si l'acidité de l'eau de mer augmente à cause de la dissolution du CO₂, alors la concentration en ions carbonates diminue au profit des ions bicarbonates HCO₃⁻. Ceci favorise la dissolution du calcaire selon l'équation :



naturelle. Au préalable, on pourra vérifier avec l'indicateur pH que le vinaigre est acide. On observe une attaque du calcaire par l'acide (encadré 2). Il est important de préciser ici que le vinaigre est assez fortement acide (pH 2-3) et que les océans ne deviendront jamais aussi acides que du vinaigre : en fait,

leur pH ne va jamais descendre en dessous du pH 7 qui définit une solution neutre.

Après avoir demandé aux élèves des exemples d'organismes marins contenant du calcaire (micro-organismes à coquille carbonatée comme les foraminifères,

coraux, moules, huîtres...), on expliquera que l'acidification de l'océan entraînée par l'augmentation du CO₂ dissous peut gêner leur croissance. On observe le phénomène au voisinage des sources de CO₂ sous-marines dues à l'activité volcanique, en Méditerranée par exemple. Le pH des eaux y atteint des valeurs attendues pour l'océan en 2100 et on peut constater qu'il n'y a pas ou peu d'organismes calcaires. Enfin, on peut constater après environ une demi-heure que le gobelet dans lequel on a soufflé revient progressivement vers une couleur plus proche de la couleur initiale ; le phénomène peut même être accéléré en agitant l'eau avec une paille. Le CO₂ qui s'y était dissous lorsqu'on a soufflé est reparti vers l'atmosphère : il y a eu dégazage et retour à l'équilibre initial. On peut mentionner que l'océan relâche aussi du CO₂ dissous vers l'atmosphère.

On peut enfin terminer par une note plus ludique, en testant le pH de différents produits par exemple une eau gazeuse, riche en CO₂ dissous.

Remerciements

Je tiens à remercier Aliénor Lavergne pour son aide pour les photos, ainsi que Camille Risi et Olivier Boucher pour leurs relectures et suggestions.

Extraits du rapport Giec

https://ipcc-wg2.gov/AR5/images/uploads/WGIAR5-Chap30_FINAL.pdf

http://www.climatechange2013.org/images/report/WGIAR5_SummaryVolume_FINAL_FRENCH.pdf

Autres sites

<https://www.iaea.org/ocean-acidification/page.php?page=2223>

Bibliographie

Feely R.A., Doney S.C., Cooley S.R., 2009. Ocean acidification: present conditions and future changes in a high-CO₂ World. *Oceanography*, 22(4), 36-47. doi.org/10.5670/oceanog.2009.95

Gattuso J.-P. *et al.*: Cross-chapter box on ocean acidification. In: *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects*. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Field C.B., Barros V.R., Dokken D.J., Mach K.J., Mastrandrea M.D., Bilir T.E., Chatterjee M., Ebi K.L., Estrada Y.O., Genova R.C., Girma B., Kissel E.S., Levy A.N., MacCracken S., Mastrandrea P.R., White L.L. eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 129-131.

Hall-Spencer J.M. *et al.*, 2008. Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification. *Nature* 454, 96-99.