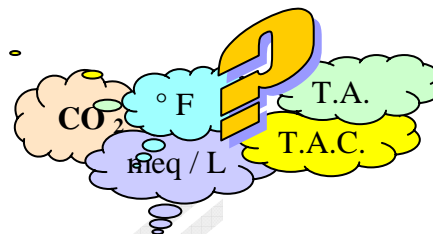


Titre alcalimétrique et titre alcalimétrique complet



A – Introduction :

1°) Définitions :

☞ **T**itre **A**lcalimétrique (**T.A.**) :

Définition : C'est le volume d'acide (exprimé en mL) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions H_3O^+ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de phénolphtaléine. Le T.A. s'exprime en °F.

☞ **T**itre **A**lcalimétrique **C**omplet (**T.A.C.**) :

Définition : C'est le volume d'acide (en mL) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions H_3O^+ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de méthylorange (encore appelé hélianthine). Il s'exprime en °F.

Remarque importante : On trouve, aussi, la définition suivante, pour le T.A.C. :

Définition : C'est le volume d'acide (exprimé en mL) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions H_3O^+ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de vert de bromocrésol. Il s'exprime en °F.

2°) Interprétation :

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence d'espèces basiques telles que les ions hydroxyde (HO^-), les ions carbonate (CO_3^{2-}), les ions hydrogénocarbonate (*) (HCO_3^-) et, dans une moindre mesure, les ions phosphate (PO_4^{3-}), silicates (SiO_3^{2-}),

(*) il est aussi nommé « ion bicarbonate ».

Dans ce qui suit, nous ne prendrons en compte que les ions hydroxyde, les ions carbonate et les ions hydrogénocarbonate (cas le plus fréquemment rencontré).

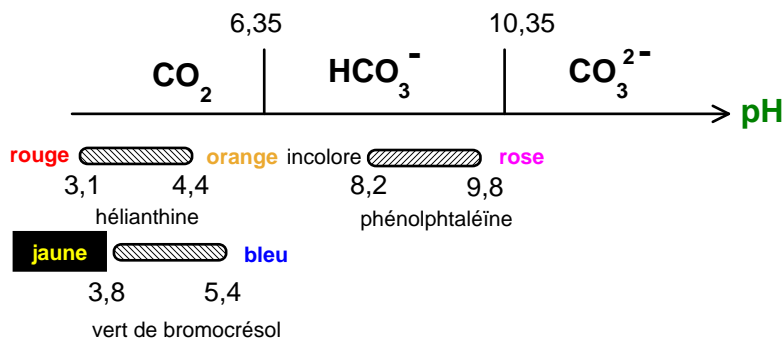
3°) Diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} :

On donne les pK_A des couples acido-basiques $\text{CO}_{2,\text{dissous}} / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, à 298 K :

$$\text{pK}_A (\text{CO}_{2,\text{dissous}} / \text{HCO}_3^-) = 6,35 \quad \text{et} \quad \text{pK}_A (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,35$$

Ces valeurs permettent d'établir le diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

On superpose à ce diagramme, les zones de virage des indicateurs colorés cités dans les définitions précédentes.



Le dosage (en présence de phénolphthaléine) permet d'accéder à la concentration en ions carbonate et en ions hydroxyde de l'eau). Le second dosage (en présence d'hélianthine ou en présence de vert de bromocrésol) nous permet d'accéder à la concentration totale en ces trois ions !

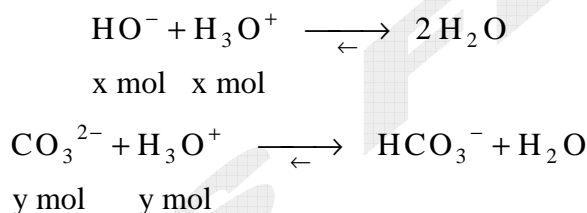
B - Expression du T.A. et du T.A.C. d'une eau :

Soit une eau contenant des ions hydroxyde, carbonate et hydrogencarbonate.

1°) T.A. d'une eau, en degrés français (°F) :

Le dosage en présence de phénolphthaléine d'une telle eau permet d'accéder au T.A. :

Bilans des réactions prépondérantes (le virage de la phénolphthaléine a lieu dans le domaine de prédominance de l'ion hydrogencarbonate) :



A l'équivalence, les ions hydronium, présents dans la solution d'acide fort, et les ions antagonistes ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{eq}} = x + y = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{eq}} \text{ relation (a)}$$

D'autre part, on a : $x \text{ mol} = [\text{HO}^-] \times V_{\text{eau}}$ relation (b) et $y \text{ mol} = [\text{CO}_3^{2-}] \times V_{\text{eau}}$ relation (c).

L'équivalence se traduit par : $[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{eq}} = V_{\text{eau}} ([\text{HO}^-] + [\text{CO}_3^{2-}])$

Le plus souvent, dans cette relation, les concentrations sont exprimées en mol.L^{-1} et les volumes en litres mais *si nous exprimons les volumes en mL et les concentrations en mmol.L^{-1} , la relation reste vraie !...C'est la convention que nous utiliserons, désormais.*

Nous obtenons : $[\text{HO}^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{en mmol.L}^{-1}} \times \frac{V_{\text{eq}} \text{ (en mL)}}{V_{\text{eau}} \text{ (en mL)}}$

Utilisons la définition du T.A. ; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $V_{\text{eau}} = 100 \text{ mL}$.

La relation précédente s'écrit, alors : $[\text{HO}^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = \frac{1}{5} \times V_{\text{eq}} \text{ (en mL)}$

Ou encore : $5 \times [\text{HO}^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} + 5 \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = V_{\text{eq}} \text{ (en mL)}$

$$\text{Pour l'ion hydroxyde : } 5 \times [\text{HO}^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = [\text{HO}^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}}$$

$$\text{Pour l'ion carbonate : } 5 \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en } ^\circ\text{F}}$$

N'oublions pas que la mesure de V_{eq} (en mL) donne le T.A. (en °F) !

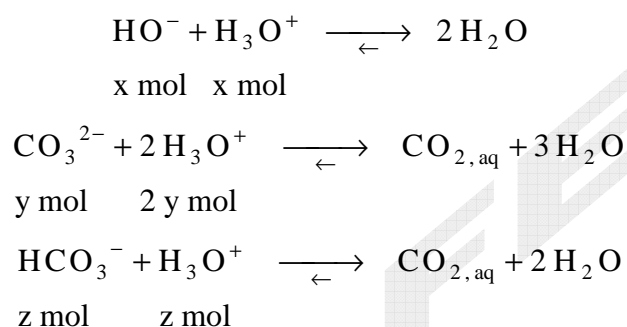
Dans le cas simplifié que nous venons de traiter, la définition du T.A. d'une eau s'écrit :

$$[\text{HO}^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}} + \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en } ^\circ\text{F}} = \text{T.A. (en } ^\circ\text{F)}$$

2°) T.A.C. d'une eau, en degrés français (°F) :

Le dosage en présence d'hélianthine d'une telle eau permet d'accéder au T.A.C. :

Bilans des réactions prépondérantes (le virage de l'hélianthine comme celui du vert de bromocrésol) se fait dans le domaine de prédominance de l'espèce $\text{CO}_{2,\text{aq}}$).



A l'équivalence, les ions hydronium, présents dans la solution d'acide fort, et les ions antagonistes ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{eq}} = x + 2y + z = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{eq}} \text{ relation } (\alpha)$$

D'autre part, on a :

$$x \text{ mol} = [\text{HO}^-] \times V_{\text{eau}} \text{ relation } (\beta)$$

$$y \text{ mol} = [\text{CO}_3^{2-}] \times V_{\text{eau}} \text{ relation } (\gamma).$$

$$z \text{ mol} = [\text{HCO}_3^-] \times V_{\text{eau}} \text{ relation } (\delta)$$

L'équivalence se traduit par : $V_{\text{eau}} ([\text{HO}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_{\text{eq}}$

$$[\text{HO}^-]_{\text{mmol.L}^{-1}} + 2[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{mmol.L}^{-1}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{mmol.L}^{-1}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{mmol.L}^{-1}} \times \frac{V_{\text{eq}} \text{ (en mL)}}{V_{\text{eau}} \text{ (en mL)}}$$

Ou encore, en tenant compte des valeurs numériques précisées dans la définition du T.A.C. :

$$[\text{HO}^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} + 2[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en mmol.L}^{-1}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = \frac{1}{5} \times V_{\text{eq}} \text{ (en mL)}$$

$$\text{Pour l'ion hydroxyle : } 5 \times [\text{HO}^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = [\text{HO}^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}}$$

$$\text{Pour l'ion carbonate : } 10 \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en } ^\circ\text{F}}$$

$$5 \times [\text{HCO}_3^-]_{\text{en mmol.L}^{-1}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}}$$

N'oublions pas que la mesure de V_{eq} (en mL) « donne » le T.A.C. (en °F) !

Dans le cas simple que nous venons de traiter, la définition du T.A.C d'une eau s'écrit :

$$[\text{HO}^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{en } ^\circ\text{F}} = \text{T.A.C. (en } ^\circ\text{F)}$$

Remarque : Dans les eaux potables, la concentration des ions hydroxyde est faible devant celle des ions hydrogencarbonate et devant celle des ions carbonate. Dans ce cas, les documents techniques indiquent souvent :

$$T.A.C.(\text{en } ^\circ\text{F}) \cong 2 T.A.(\text{en } ^\circ\text{F}) + [\text{HCO}_3^-]_{\text{en } ^\circ\text{F}}$$

C – Correspondance avec le « CO₂ libre » :

1°) Définition :

Le « CO₂ libre » mesure la concentration en CO_{2(aq)} (dioxyde de carbone **dissous**) ; naturellement, la concentration en CO_{2(aq)} est en corrélation avec le pH de l'eau (et sa température !... les constantes d'acidité sont données à 298 K, la solubilité du dioxyde de carbone évolue aussi avec la température !..... et avec la pression !)

Le diagramme de prédominance vu en introduction, nous indique immédiatement qu'une eau riche en CO_{2(aq)} sera assez acide (on dit « agressive »).

Par contre, une eau riche en ions carbonate sera dite « incrustante » (dépôt de carbonates insolubles).

Les eaux de surface, en contact avec l'atmosphère (pression voisine de un bar, atmosphère pauvre en dioxyde de carbone) sont souvent « à l'équilibre »; elles ne sont ni « incrustantes », ni « agressives ».

Le « CO₂ total » mesure la somme des trois concentrations :

$$[\text{CO}_{2\text{ total}}] = [\text{CO}_{2\text{ aq}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

2°) Exemple :

Nous utilisons une feuille d'analyse (fournie en annexe) qui n'est pas toute « jeune », mais pleine de ressources ! (notons que la température de l'échantillon analysé n'est pas précisée)

►► L'existence du couple acido-basique CO_{2(aq)} / HCO₃⁻ impose la relation suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_A(\text{CO}_{2\text{ aq}} / \text{HCO}_3^-) + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{ aq}}]} \quad (\text{pK}_A(\text{couple}) = 6,35)$$

►► Sur la feuille d'analyse qui suit, déterminons la concentration molaire en dioxyde de carbone dissous (dioxyde de carbone « libre ») à partir de sa concentration massique :

$$[\text{CO}_{2\text{ aq}}] = 1527 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad \longleftrightarrow \quad [\text{CO}_{2\text{ aq}}] = 34,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(masse molaire M(CO₂) = 44 g · mol⁻¹)

►► Nous calculons, aussi, la concentration molaire des ions hydrogencarbonate :

$$[\text{HCO}_3^-] = 1599 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \quad \longleftrightarrow \quad [\text{HCO}_3^-] = 26,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(masse molaire M(HCO₃⁻) = 61 g · mol⁻¹)

►► Nous vérifions, ensuite, l'ordre de grandeur attendu pour le pH en utilisant la relation ci-dessus :

$$\text{pH}_{\text{calcul}} \cong 6,23$$

Annexe

Reproduction d'une feuille d'analyse de l'eau destinée à une installation frigorifique

(Revue générale du froid n° 10 / nov. 76)

pH = 6,25

CO₂ libre : 1,527 g / L soit 0,8 L de dioxyde de carbone à pression normale par litre d'eau.

Conversion en °F

Alcalinité en cc * (HCl N / 10) ** par L	262 cc	
Dureté totale	106 °F	106 °F
Dureté permanente	25,5 °F	25,5 °F
Dureté temporaire	80,5 °	80,5 °F
HCO ₃ ⁻	1,5987 g / L	
SO ₄ ²⁻	0,1646 g / L	
Cl ⁻	0,720 g / L	
Ca ²⁺	0,300 g / L	
Mg ²⁺	0,071 g / L	
Na ⁺	0,373 g / L	
K ⁺	0,340 g / L	

* 1cc désigne 1 mL ou 1 cm³

** Une solution de chlorure d'hydrogène N/10 a une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ en ions hydronium.

Remarque : Nous en profitons pour « décoder » le langage utilisé pour noter l'alcalinité....

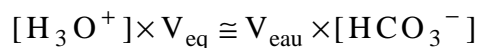
Donc : 262 cc = 262 mL

On suppose, ici, que l'on a dosé 1L d'eau et non 100 mL comme dans la définition donnée en introduction ! De plus, cette eau a été dosée avec une solution d'acide fort à 0,1 mol / L!

Le travail effectué, auparavant, dans un cas un peu plus général, nous permet d'écrire :



Dans ce cas-ci, la concentration en ions hydroxyde est très faible, la concentration des ions hydrogénocarbonate aussi ; nous avons :



$$V_{\text{eau}} = 1 \text{ L}$$

$$V_{\text{eq}} = 262 \text{ mL}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous obtenons : $[\text{HCO}_3^-] = 26,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ ce qui correspond bien à la concentration molaire calculée précédemment (bas de la page précédente) !