CHIM.2 : REACTIONS ACIDO-BASIQUES

Plan du cours

1

I) Les réactions acido-basiques 2

A) Rappels et définitions 2
B) Constantes caractéristiques d'un couple acido-basique 5
C) Echelles et diagrammes 9
D) Avancement d'une réaction acido-basique 12

II) Titrages acido-basiques 16

A) Généralités 17
B) Titrages acido-basiques des monoacides et monobases 22
C) Dosage de mélanges d'acides ou de polyacides 25

Annexe 1 : Exemples et nomenclature 31
Annexe 2 : Diagrammes de distribution 33
Annexe 3 : Quelques couples acido-basiques classés selon leur force 34

Au programme

Extraits du programme officiel :

Les réactions acide-base (et d'oxydo- réduction)…interviennent dans de nombreux développements technologiques et lors d'analyses de qualité et de conformité : générateurs électrochimiques, traitement des eaux, analyses environnementales, lutte contre la corrosion… On évite tout calcul inutile de concentration et de pH, en privilégiant l'utilisation des diagrammes de prédominance ou de distribution pour valider le choix de la réaction qui modélise au mieux la situation. Aucune formule de calcul de pH n'est exigible. Les titrages sont étudiés exclusivement en travaux pratiques dans le cadre de situations authentiques présentant un intérêt en termes d'analyses.

Contenus thématiques - partie 7 : Transformations de la matière, bloc 2 : Acides et bases, réactions acide-base

Notions et contenus	Capacités exigibles
pH d'une solution aqueuse. Transformation modélisée par une réaction acide-base. Couples acide-base, constante d'acidité ; acides et bases fort(e)s ou faibles dans l'eau ; diagramme de prédominance et courbes de distribution. Indicateurs colores.	Ecrire l'équation d'une réaction acide-base et déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des pK_A des couples acide-base mis en jeu. Utiliser un diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Interpréter et exploiter un diagramme de distribution. **Réaliser un titrage ayant pour réaction support une réaction acide-base.**

Formation expérimentale - partie 2 : Mesures et capacités expérimentales, bloc 5 : Transformation de la matière

Nature et méthodes	Capacités exigibles
Mesures de grandeurs physique en chimie : volume, masse, pH, absorbance, tension électrique et intensité du courant.	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée avec le matériel approprié. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.

Dosage par titrage acide-base. Suivis d'un titrage par pH-métrie et par indicateurs colorés. Repérage de l'équivalence.	Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage acide-base. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage dans le cas d'un titrage acide-base. Exploiter la réaction support de titrage et déterminer la grandeur recherchée.

Dans ce chapitre, nous définirons les différentes grandeurs associées à l'étude des espèces acido-basiques, puis nous étudierons la composition à l'équilibre d'une solution donnée en exploitant les diagrammes de prédominance ainsi que les diagrammes de distribution. Ces notions seront ensuite appliquées aux titrages acido-basiques, pour lesquels nous étudierons deux types de suivis : les suivis pH-métriques et colorimétriques.

Bref historique de la notion d'acidité :

- 1786 : « *on est convenu dans le langage ordinaire d'appeler acide toute substance qui excite sur la langue une sensation vive et*

  piquante » (Guyton de Morveau, Encyclopédie Méthodique, Chymie).
- Ensuite, notion d'acidité reliée à l'attaque de certains métaux par les acides, puis utilisation des notions acquises sur la structure de la matière.
- 1875 : 1ère **définition** contemporaine des acides et des bases donnée par **Arrhenius** : dans l'eau, les *acides* fournissent des *ions* H^+ et les *bases* des ions OH^-.
- 1923 : théorie de **Brönsted et Lowry** (celle que nous utiliserons)
- puis théorie de **Lewis,** plus générale mais moins utile pour l'étude du pH des solutions aqueuses : une *base est un donneur de doublets électroniques, un acide est un accepteur* de ces doublets.

I) LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

A) Rappels et définitions

1) Théorie de Brönstedt (1923) centrée sur les protons H^+

- **Acide** de Brönstedt : espèce chimique pouvant céder un proton **(donneur)**
- **Base** de Brönstedt : espèce chimique pouvant capter un proton **(accepteur)**
- **Couple Acide / Base HA/A$^-$,** ou **HA$^+$/A :** Si AH est un acide, A^- est donc une base et réciproquement. A tout acide est associée une base, appelée **base conjuguée** de l'acide, et réciproquement, d'où la notion de **couple acide-base**.

> ***Exemples classiques (voir Annexe 1) :***
>
> NH_4^+ : ion ammonium / NH_3 : ammoniac
>
> CH_3COOH : acide éthanoïque (ou acétique) / CH_3COO^- : ion éthanoate (ou acétate).

- **Polyacide :** espèce chimique pouvant céder successivement **plusieurs** protons, mais de plus en plus difficilement (acidités de plus en plus faibles).
- **Polybase :** espèce chimique pouvant capter successivement **plusieurs** protons (basicités de plus en plus faibles).

> ***Exemples :***
> - Acide sulfurique H_2SO_4 : diacide : couples H_2SO_4/HSO_4^- ; HSO_4^-/SO_4^{2-}
> - Ion phosphate PO_4^{3-} : tribase : couples HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} ;
>
> $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$; $H_3PO_4/H_2PO_4^-$

- **Ampholyte** (ou **corps amphotère**) : espèce à la fois acide d'un couple et base d'un autre couple.

Exemple : l'ion hydrogénusulfate HSO_4^- : H_2SO_4/HSO_4^- HSO_4^-/SO_4^{2-}

2) Réaction acido-basique et notion de particule échangée

Nature d'une réaction acido-basique

Toute réaction acido-basique résulte de l'échange (ou transfert) d'un proton (particule H^+), entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

acide 1 = base 1 + H^+ (1) demi équation 1

base 2 + H^+ = acide 2 (2) demi équation 2

Acide 1 + base 2 = base 1 + acide2 (1) + (2) = équation acido-basique complète

Exemple : réaction entre l'acide éthanoïque CH_3COOH (couple CH_3COOH / CH_3COO^-) et l'ammoniac NH_3 (couple NH_4^+ /NH_3)

$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$

Remarque :

La particule échangée H^+ n'est pas stable en solution aqueuse : elle n'apparaît a priori pas dans l'équation-bilan de la réaction, ou alors il est sous-entendu qu'elle réagit avec l'eau (couple (H_3O^+/H_2O)), ce qui n'est pas toujours indiqué pour ne pas alourdir les notations.

Par exemple, on écrit parfois $HA = A^- + H^+$ au lieu de $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$

Exercice 1. Identification des réactions acido-basiques

Parmi les réactions chimiques suivantes, indiquer celles correspondant à des réactions acido-basiques ; pour ces dernières, identifier les couples acido-basiques mis en jeu en précisant les espèces correspondant à un acide ou une base.
En l'absence d'indication contraire, les composés sont en solution aqueuse

a. $Zn(OH)_{2(s)} = Zn^{2+} + 2\,HO^-$ **b.** $Br_{2\,(g)} = 2\,Br_{(g)}$ **c.** $2\,Al_{(s)} + 3H_2O_{(l)} = Al_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)}$

d. $HNO_3 + F^- = NO_3^- + HF$ **e.** $U^{4+} + HO^- = U(OH)^{3+}$ **f.** $CO_3^{2-} + 2H_2O = H_2CO_3 + 2HO^-$

g. $4\,Mn(OH)_{2\,(s)} + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Mn(OH)_3$

Seules réactions A/B avec échange d'un ou plusieurs protons : d. et f.

a. : dissolution d'un solide ; b. dissociation d'un gaz ; c. et g. réactions d'oxydoréduction ; e. réaction de complexation ;

$HNO_3 + F^- = NO_3^- + HF$: couples A/B : HNO_3/NO_3^- et HF/F^-

$CO_3^{2-} + 2H_2O = H_2CO_3 + 2HO^-$: couples A/B : H_2CO_3/HCO_3^- HCO_3^-/CO_3^{2-} H_2O/HO^-

3) L'eau ampholyte

- L'eau est un **ampholyte** : couple $(H_2O/\,HO^-)$: H_2O acide (donneur de H^+) :

$$H_2O = HO^- + H^+$$

couple (H_3O^+/H_2O) : H_2O base (accepteur de H^+)

$$H_2O + H^+ = H_3O^+$$

Remarque : HO^- : ion hydroxyde; H_3O^+ : ion oxonium

Autoprotolyse de l'eau

En solution aqueuse il y a toujours une réaction de l'eau en tant qu'acide sur l'eau en tant que base. Cette réaction, dite autoprotolyse de l'eau, conduit à un équilibre entre les ions hydroxyde et oxonium.

$$\mathbf{2\,H_2O = H_3O^+ + HO^-}$$

- La constante d'équilibre K_e de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique de l'eau, avec** $K_e = 10^{-14}$ à 25°C
- D'après la L.A.M. : $K_e = \frac{a_{H_3O^+} \times a_{HO^-}}{a_{H_2O}}$. Pour une solution suffisamment diluée, on écrit généralement

$K_e = [H_3O^+]\,[HO^-]$

> ***Remarque :*** Le produit ionique ne dépend que de la température ($K_e = f(T)$), et augmente avec cette dernière.

4) Le pH

Notations usuelles : $[H_3O^+] = h$; $[HO^-] = \omega$; $-\log(X) = pX$

Définition du pH

$\mathbf{pH = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log\left(\frac{h}{c^\circ}\right)}$ (solutions diluées)

On utilisera la forme simplifiée usuelle :

$$pH = -\log(h) \quad \Leftrightarrow \quad [H_3O^+] = h = 10^{-pH}$$

Plus le pH est faible et plus la concentration en ions H_3O^+ est élevée, et inversement.

On peut également définir le pOH : $pOH = -\log(a_{HO^-}) \approx -\log(\omega)$

En exploitant la L.A.M. associée à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau $2H_2O = H_3O^+ + HO^-$:

$K_e = h\omega$ soit $[HO^-] = \omega = \frac{K_e}{h} = 10^{pH-14}$

De même avec la L.A.M. sous forme logarithmique :

$pKe = pH + pOH \approx 14$, soit $pOH = pKe - pH \approx 14 - pH$

Plus le pH est faible, plus la concentration en ions oxonium H_3O^+ est élevée et plus la concentration en ions hydroxyde HO^- est faible, et inversement.

Exercice 2. Autour du pH

1. Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium H_3O^+ à la concentration $c = 3.10^{-3}$ mol. L^{-1} ? d'une solution 10 fois plus concentrée ? 100 fois moins concentrée ?
2. Quelle est la concentration en ions oxonium H_3O^+ et en ions hydroxyde HO^- d'une solution d'eau de Javel de pH = 11,5 ?
3. Quelle est la concentration en ions oxonium H_3O^+ et en ions hydroxyde HO^- d'un vinaigre blanc de pH = 2,4 ?

1) Par définition : $pH = -\log(h) = -\log(c = 3.10^{-3}) = 2,5$;

$$pH' = -\log(c' = 10c) = -\log(10) - \log(c) = pH - 1 = 1,5$$

$$pH'' = -\log\left(c'' = \frac{c}{100}\right) = +\log(100) - \log(c) = pH + 2 = 4,5$$

Toute augmentation par 10 de la concentration en ions oxonium H_3O^+ se traduit par une diminution d'une unité du pH ; de même, toute dilution par 100 se traduit par une augmentation de deux unités pH

2) Par définition, $[H_3O^+] = h = 10^{-pH} = 10^{-11,5}$ mol. L^{-1} $= 3,2.10^{-12}$ mol. L^{-1} ;

3) $[HO^-] = \omega = \frac{K_e}{h} = 10^{pH-14} = 10^{-2,5}$ mol. L^{-1} $= 3,2.10^{-3}$ mol. L^{-1}

4) Idem, $[H_3O^+] = h = 10^{-pH} = 10^{-2,4}$ mol. L^{-1} $= 4,0.10^{-3}$ mol. L^{-1} ;

$$[HO^-] = \omega = \frac{K_e}{h} = 10^{pH-14} = 10^{-11,6} \text{ mol. L}^{-1} = 2,5.10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$$

- **Solution acide** :

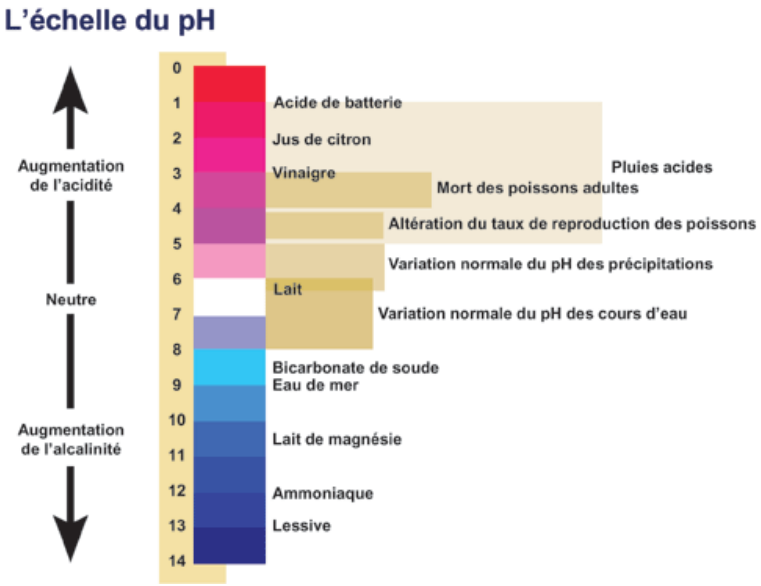
si $[H_3O^+] > [HO^-] \underbrace{\Leftrightarrow}_{\text{à } 25\ °C} pH < 7$

- **Solution neutre** :

si $[H_3O^+] = [HO^-] \Leftrightarrow pH = 7$

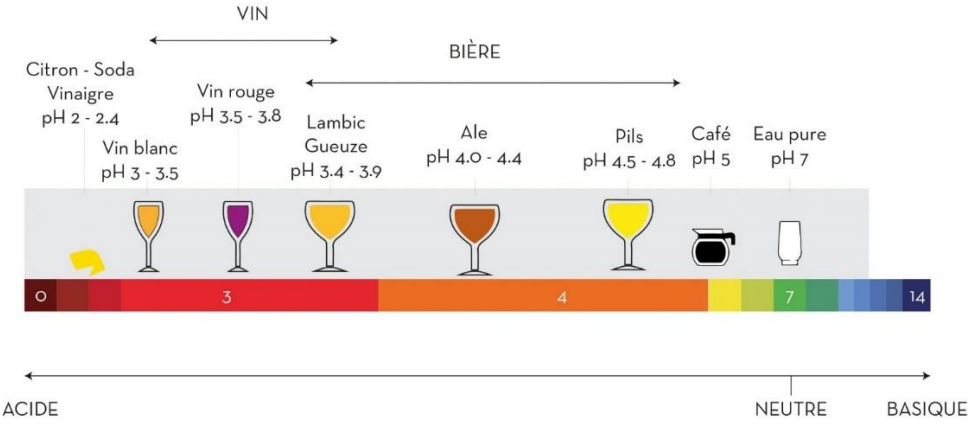
- **Solution basique :**

si $[H_3O^+] < [HO^-] \Leftrightarrow pH > 7$



Remarques :

- Les mesures de pH sont fiables pour des pH compris entre 1 et 13.
- Si le pK_e est différent de 14 (cf. variations de température), la neutralité correspond à un pH différent de 7.



Exercice 3. **Solutions acides et basiques ***

Etablir la condition de pH pour qu'à 25°C, une solution soit acide puis basique. Donnée à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

Solution acide : $[HO^-] = \omega = \frac{K_e}{h} < [H_3O^+] = h \quad \Leftrightarrow \quad h^2 > K_e \quad \Leftrightarrow \quad h > \sqrt{K_e} \underbrace{\Leftrightarrow}_{\text{à } 25\ °C} 10^{-7}\ \text{mol.L}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} < 7$

De même, solution basique si $[HO^-] = \omega = \frac{K_e}{h} > [H_3O^+] = h \quad \Leftrightarrow \quad \text{pH} > 7$

B) Constantes caractéristiques d'un couple acido-basique

1) Observations expérimentales

- Mise en solution dans l'eau d'un acide HA : plusieurs cas peuvent se présenter.

- Réaction **quantitative** : acide **fort** (= plus fort que H_3O^+) ; pas d'équilibre. *Ex.* : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- Réaction **équilibrée** : acide **faible** (= plus faible que H_3O^+). *Ex. :* $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$
- **Pas de réaction** : acide **infiniment faible** (= encore plus faible que H_2O). *Ex. :* éthanol + eau : rien ne se passe !

- Mise en solution d'une base dans l'eau : On retrouve les 3 mêmes types de situation : réaction quantitative : **base forte** (plus forte que OH^-), équilibrée : base **faible** (plus faible que OH^-), pas de réaction : base **infiniment faible** (encore plus faible que H_2O).

Ainsi, les différents acides (ou bases) ne cèdent (ou n'acceptent) pas aussi facilement les uns que les autres leur proton.

2) Constante d'acidité

a) *Définition*

D'après les expériences précédentes, plus un acide est fort et plus il cède facilement un ion H^+.
Afin de pouvoir prévoir les réactions ayant lieu dans un mélange d'acides ou de bases, il est utile de **classer** ces acides et bases les uns par rapport aux autres et de disposer d'une grandeur permettant de **quantifier leur force** : la **constante d'acidité K_A**.

Constante d'acidité K_A d'un couple acido-basique

Par définition, la constante d'acidité K_A d'un couple acido-basique correspond à la **constante d'équilibre thermodynamique** $K°$ de la **réaction de dissociation de l'acide dans l'eau** :

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+ \qquad K_A$$

Ou $HA^+ + H_2O = A + H_3O^+$

L.A.M en solution aqueuse diluée :

$K_A = \frac{h[A^-]}{[HA]}$ ou $K_A = \frac{h[A]}{[HA^+]}$ $K_A = \frac{h[base]}{[acide]}$

Exercice 4. Constante d'acidité et force de l'acide * ou **

1) On met en solution de l'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $c = 0{,}1$ mol/L dans de l'eau pure. Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre ainsi que le pH de la solution ainsi obtenue. Donnée : constante d'acidité de l'acide éthanoïque CH_3COOH : $K_A = 10^{-4,8}$.

2) Faire le lien entre le taux de dissociation d'un acide faible HA à la concentration c dans l'eau et la valeur de sa constante d'acidité K_A.

3) Constante d'acidité de l'acide éthanoïque CH_3COOH (couple CH_3COOH / CH_3COO^-) : $K_A = 10^{-4,8}$

En mol/L	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
EI	c / 0 0
EF	$c(1-\alpha)$ / $c\alpha$ $c\alpha$

Hypothèse : réaction très peu avancée, avec $c(1-\alpha) \approx c$ soit L.A.M. :

$$K_A = 10^{-4,8} = \frac{h[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} \approx c\alpha^2$$

$$c\alpha^2 = K_A = 10^{-4,8} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha^2 = \frac{K_A}{c} = 10^{-3,8} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c}} = 10^{-1,9} \ll 1$$

Hypothèse validée, on a donc $[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = h = c\alpha = 10^{-2,9}$ mol/L $= 1{,}2.10^{-3}$ mol/L

$$\text{pH} = -\log(h) = 2{,}9$$

Remarque : expression générale du pH d'une solution d'un acide faiblement dissocié :

$$pH = -\log(h) = -\log(\sqrt{cK_A}) = 1/2\ (pK_A + pc)$$

4) Résolution complète :

$$\alpha^2 = \frac{K_A}{c}(1-\alpha) \quad \Leftrightarrow \quad \alpha^2 + \frac{K_A}{c}\alpha - \frac{K_A}{c} = 0$$

Avec $\Delta = \left(\frac{K_A}{c}\right)^2 + 4\frac{K_A}{c}$ $\alpha = \frac{-\frac{K_A}{c} \pm \sqrt{\Delta}}{2}$

$\alpha \in [0;1]$, d'où seule solution physiquement acceptable : $\alpha = \frac{-\frac{K_A}{c} + \sqrt{\Delta}}{2}$: fonction croissante de K_A.

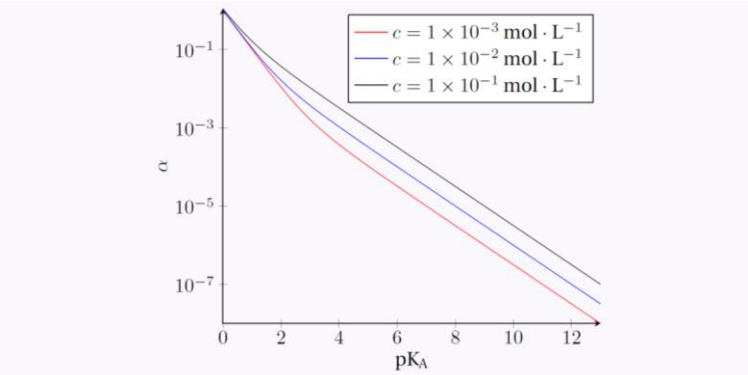


FIGURE 1 – Taux de dissociation en fonction de pK$_A$ pour différentes concentrations.

Plus la constante d'acidité K_A est élevée, plus l'équilibre est déplacé dans le sens direct, plus la dissociation de l'acide est importante, plus l'acide est dit fort.

b) pK_A d'un couple acidobasique

On utilise fréquemment le pK_A du couple, directement issu de la constante K_A mais plus adapté à certains calculs, en particulier aux calculs de pH.

■ pK_A d'un couple acido-basique

Par définition :

$$\mathrm{p}K_A = -\log(K_A) \Leftrightarrow \quad K_A = 10^{-pK_A}$$

En exploitant la L.A.M. de manière à faire apparaître le pK_A :

$$\underbrace{-\log(K_A)}_{\mathrm{p}K_A} = \underbrace{-\log(h)}_{\mathrm{p}H} - \log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right) \qquad \text{soit}$$

Forme logarithmique de la L.A.M. :

$$\mathrm{p}H = \mathrm{p}K_A + \log\left(\frac{[base]}{[acide]}\right) = \mathrm{p}K_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$$

Plus l'acide est fort, plus sa dissociation dans l'eau est importante, plus sa constante d'acidité K_A est élevée et plus son pK_A est faible.

3) Couples de l'eau

Exercice 5. Couples de l'eau * ou **

En exploitant la définition de la constante d'acidité, établir les constantes d'acidité puis les pK_A des couples de l'eau.

Couple H_3O^+ / H_2O : l'acide est l'ion oxonium H_3O^+. Par définition, la constante d'acidité correspond à la mise en solution de l'acide dans l'eau, donc réaction de H_3O^+ avec H_2O.

$H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$ soit $K_A = 1$ (cf. LA.M. par exemple)

$\mathrm{p}K_A = -\log(K_A = 1) = 0$

Couple H_2O / HO^- : l'acide est l'eau. Par définition, la constante d'acidité correspond à la mise en solution de l'acide dans l'eau, donc réaction de H_2O avec H_2O.

$H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$ soit $K_A = K_e = 10^{-14}$ et $\mathrm{p}K_A = -\log(K_A = 10^{-14}) = 14$

■ pK_A des couples de l'eau

Couple **H_3O^+ / H_2O** (H_3O^+: ion oxonium) : $K_A = 1$ soit $\mathbf{pK_A = 0}$

Couple **H_2O / OH^-** (OH^- : ion hydroxyde) : $K_A = K_e = 10^{-14}$ soit $\mathbf{pK_A = 14}$

■ Acides et bases fortes. Nivellement par le solvant

Lorsque les acides et les bases sont **forts**, leur réaction sur l'eau (réaction d'hydrolyse) est **totale.** Il n'y a donc plus d'équilibre, et l'on ne peut pas écrire de loi d'action de masse ni définir de constante d'équilibre.

- ***Exemple*** **:** HCl n'existe pas dans l'eau (totalement dissocié et remplacé par H_3O^+ et Cl^-).

H_3O^+ et OH^- sont l'acide et la base les plus forts que l'on puisse trouver dans l'eau. Tout acide plus fort que H_3O^+ est remplacé par H_3O^+ et sa base conjuguée infiniment faible ; de même pour les bases fortes avec OH^-.

Dans l'eau, les **acides forts et les bases fortes sont nivelés** (on ne peut pas les différencier).

En solution aqueuse, l'**échelle de $\mathbf{pK_A}$** est comprise entre **0 et 14** (cf. pK_A des couples de l'eau)

- ***Remarque :*** On peut déterminer des constantes d'acidité pour les acides forts en les mesurant dans d'autres solvants que l'eau (dans un solvant plus acide que l'eau, on nivelle les bases et l'on sépare les acides forts, dans un solvant plus basique, on sépare les bases.), puis en les extrapolant à l'eau (pK_A obtenus négatifs) ; de même avec les bases fortes (pK_A supérieurs à 14).

En solution aqueuse, on écrit d'abord la dissociation totale des acides forts et bases fortes dans l'eau, en exploitant ensuite les espèces formées comme nouvel état initial.

- ***Exemples :***

Acides forts : réactions totales avec l'eau.

Acide chlorhydrique HCl	$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$
E.I.	c / 0 0
E.F.	0 / c c

L'ion chlorure Cl^- n'ayant pas de propriétés acido-basiques, il n'est pas pris en compte dans l'étude des solutions acido-basiques. Ainsi, l'acide chlorhydrique à la concentration c est équivalent en solution aqueuse à des ions oxonium H_3O^+ ($pK_A = 0$) à la concentration c.

De la même manière, une solution aqueuse de base forte à la concentration c est équivalente en solution aqueuse à des ions hydroxyles HO^- ($pK_A = 14$) à la concentration c.

C) Constante de basicité

■ Constante de basicité K_B

Il s'agit de la constante d'équilibre $K°$ de la réaction **de mise en solution de la base dans l'eau :** $A^- + H_2O = HA + HO^-$ ou plus généralement

$$Base + H_2O = Acide + HO^- \qquad K_B$$

L.A.M. : $K_B = \frac{\omega[A]}{[B]}$

Forme logarithmique de la L.A.M. : $pK_B = -\log \omega - \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$

Plus la base est forte, plus sa réaction avec l'eau est avancée, plus sa constante de basicité K_B est élevée et plus son pK_B est faible.

Exercice 6. Lien entre constantes d'acidité et de basicité *

Etablir le lien entre constantes d'acidité et de basicité.

$K_A K_B = \frac{h[B]}{[A]}\frac{\omega[A]}{[B]} = h\omega = K_e$ et

$$pK_e = 14 = pK_A + pK_B$$

$$\mathbf{pK_e = 14 = pK_A + pK_B}$$

Pour un couple donné, plus pK_A est élevé, plus pK_B est **faible**

plus un acide est faible et plus sa base conjuguée est forte, et réciproquement.

- ***Exemples usuels d'acides et bases***

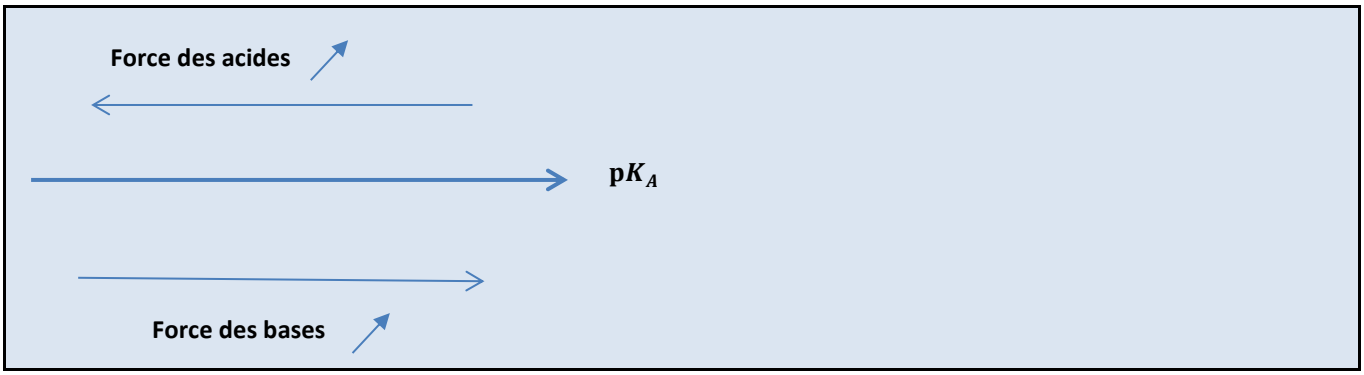
Nom	formule	Nature
Acide nitrique	HNO_3	Acide fort
Acide chlorhydrique	HCl	Acide fort
Acide sulfurique	H_2SO_4	Diacide : 1ère acidité forte, 2ème acidité faible : $pK_A = 1{,}9$
Acide éthanoïque (acétique)	CH_3COOH	Acide faible : $pK_A = 4{,}8$
Acide phosphorique	H_3PO_4	Triacide faible : $pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$; $pK_{A3} = 12{,}4$
Dioxyde de carbone aqueux ou acide carbonique	$CO_{2,aq}$ ou H_2CO_3	Diacide faible : $pK_{A1} = 6{,}4$; $pK_{A2} = 10{,}3$ (CO_3^{2-} : ions carbonates, dibase faible)
Ammoniac	NH_3	Base faible : $pK_A = 9{,}2$
Soude	$NaOH$	Base forte
Potasse	KOH	Base forte

D)Echelles et diagrammes

1) Echelle de pK_A - Force des acides et des bases

Considérons 2 acides HA_1 et HA_2 tels que $K_{A1} > K_{A2}$; si HA_1 et HA_2 sont introduits en même concentration, d'après la L.A.M., la dissociation de HA_1 sera supérieure à celle de HA_2 : plus la constante d'acidité K_A est élevée, plus pK_A est faible, et plus l'acide est fort.

De même, si $K_{B1} > K_{B2}$, une solution de A_1^- à la même concentration qu'une solution de A_2^- sera plus basique. Plus la constante de basicité K_B est élevée, plus pK_B est faible, plus pK_A est élevé, plus la base est forte



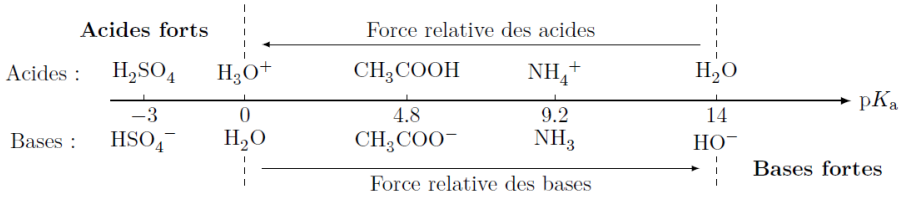
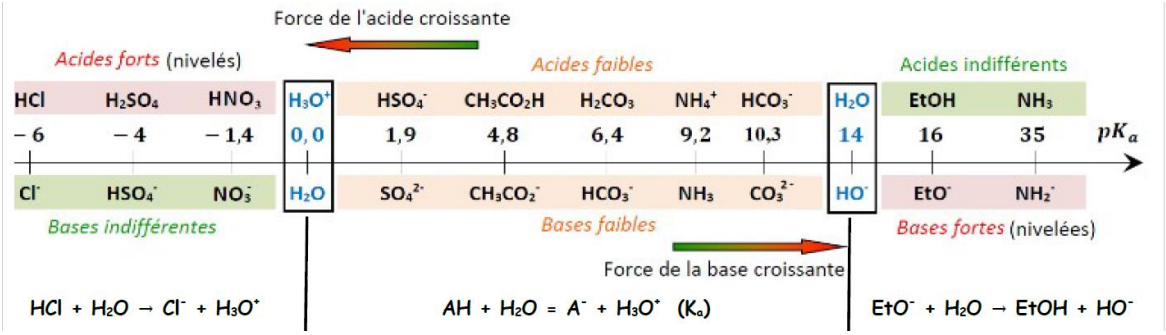


Fig. 1 – Échelle des bases et acides selon les pK_a.



2) Domaines de majorité et de prédominance

On cherche les domaines de pH où la concentration d'acide, ou de base, est **prédominant devant l'autre**.

Ces domaines de prédominance sont très utiles pour effectuer une analyse rapide et qualitative d'une solution, ou pour **vérifier des hypothèses** posées en préalable à un calcul.

Dès qu'un acide faible est mis en solution, sa base faible se forme et il y a équilibre ; la L.A.M. définie par K_A est vérifiée.

Ainsi, à l'équilibre, $\mathrm{p}H \underbrace{=}_{\substack{L.A.M. \\ logarithmique}} \mathrm{p}K_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$

Forme basique prédominante : $[B] > [A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > 0 \Leftrightarrow \mathrm{pH} > \mathrm{pKa}$

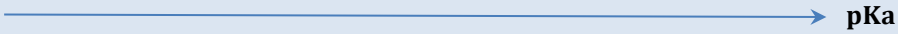
Forme acide prédominante : $[B] < [\boldsymbol{A}] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < 0 \Leftrightarrow \mathrm{pH} < \mathrm{pKa}$

l'espèce A est dite majoritaire si $[A] \gg [B]$.

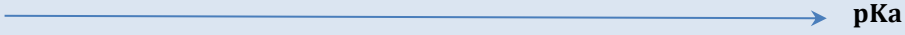
On considère généralement $[A] > 10[B] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) < \log\left(\frac{1}{10}\right) = -\log(10) = -1 \Leftrightarrow \mathbf{pH < pKa - 1}$. Inversement, l'espèce B est dite majoritaire si $[A] \ll [B]$, soit $[B] > 10[A] \Leftrightarrow \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) > \log(10) = 1 \Leftrightarrow \mathbf{pH > pKa + 1}$

Diagrammes de majorité et de prédominance

- **Diagramme de prédominance :**



- **Diagramme de majorité :**



Exercice 7. Domaines de majorité et de prédominance * ou **

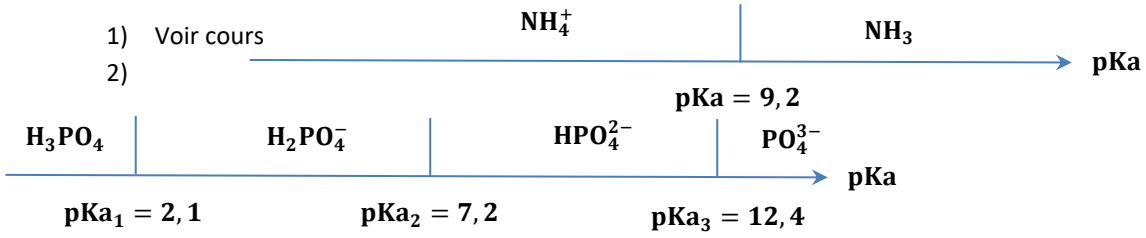
1) Etablir les domaines de majorité et de prédominance d'un couple acido-basique en fonction du pH.

2) Tracer les diagrammes de l'ammoniac NH_3 ($\mathrm{p}K_A = 9{,}2$) et de l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\mathrm{p}K_{A,i} = 2{,}1\ ;\ 7{,}2\ ;\ 12{,}4$)

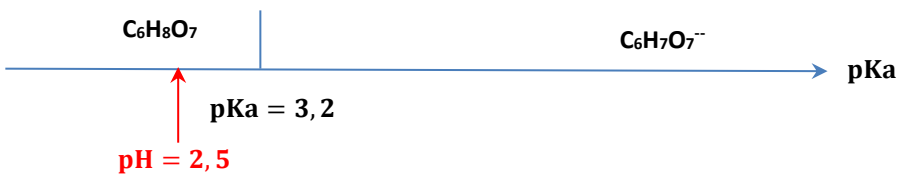
3) L'acidité du jus de citron est due à l'acide citrique $C_6H_8O_7$ ($\mathrm{p}K_A = 3{,}1$) Le pH du jus de citron frais étant voisin de 2,5, quelle est l'espèce qui prédomine dans ce jus ?

1) Voir cours

2)



3)



A ce pH, domaine de prédominance de $C_6H_8O_7$

3) Diagrammes de distribution

Il s'agit d'une représentation plus précise que les diagrammes précédents.

Considérons un couple acido-basique donné HA / A^-.

Diagramme de distribution

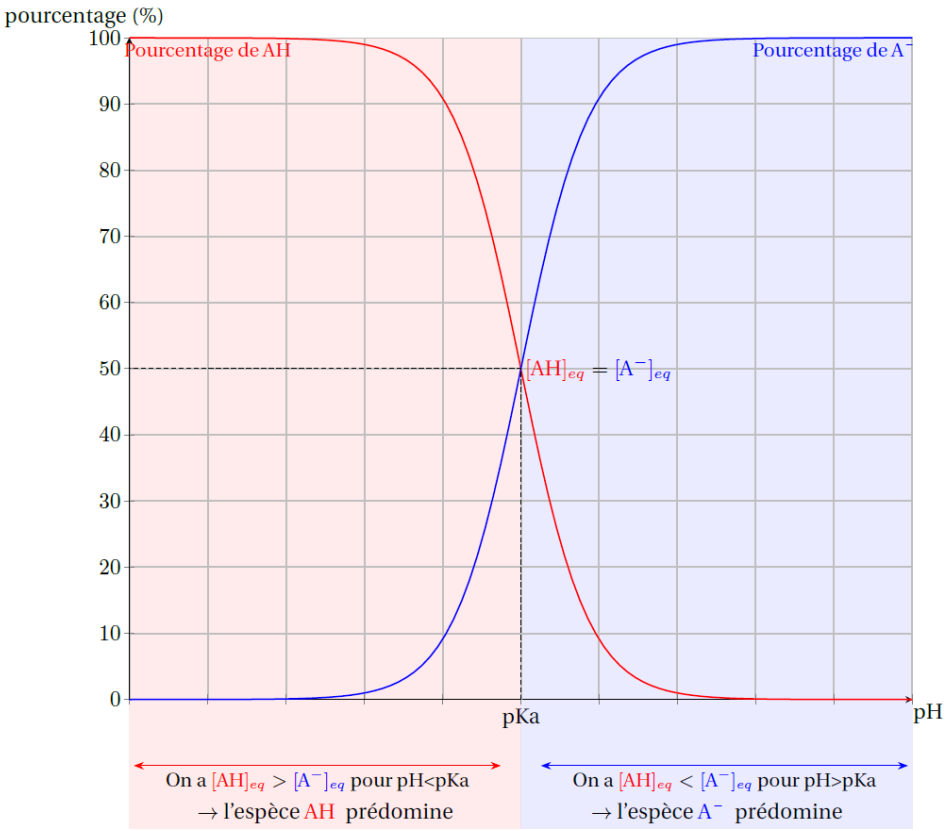
Soit $\boldsymbol{n_0}$ le nombre de moles total de l'espèce acido-basique introduit, tel que $\boldsymbol{n}(\text{HA}) + \boldsymbol{n}(\text{A}^-) = \boldsymbol{n_0}$. Le diagramme de distribution représente en fonction du pH le % de l'espèce sous forme acide HA (% HA = $\boldsymbol{100\, n}(\text{HA})\, /\boldsymbol{n_0}$) et celui de base sous forme A^-(% $A^- = \boldsymbol{n}(A^-)/\boldsymbol{n_0}$).

Il permet donc d'obtenir, pour toute valeur du pH, les proportions relatives de l'espèce acide et de l'espèce basique dans la solution.

A **l'intersection des courbes** correspondant à **l'acide et à la base d'un même couple** acido-basique, on a **pH = pKa**.

Cette représentation peut être généralisée aux polyacides.

(obtention à l'aide de logiciels de simulation par exemple : Cf. annexe 2).



Exemples : Acide éthanoïque et ion éthanoate ; couples de l'acide phosphorique

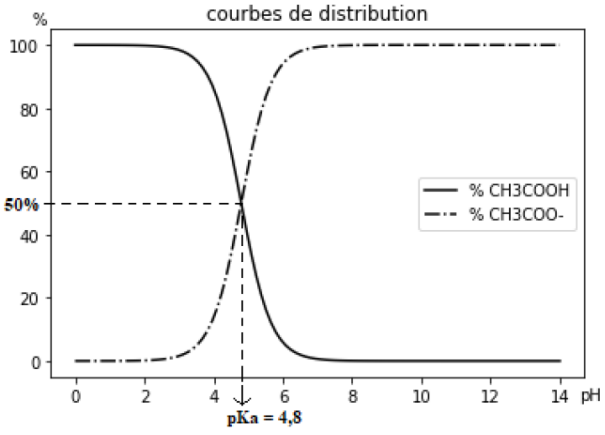
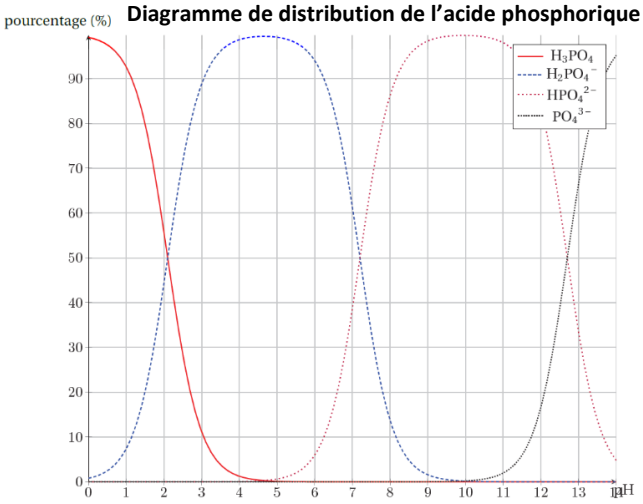


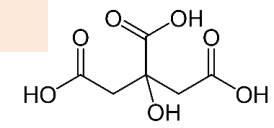
Diagramme de distribution de l'acide éthanoïque

Diagramme de distribution de l'acide phosphorique

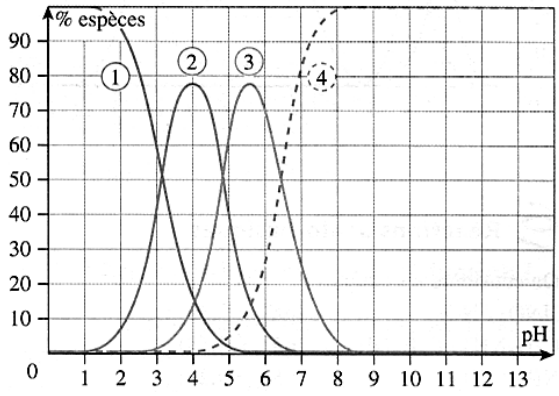


Exercice 8. **Diagramme de distribution de l'acide citrique ***

L'acide citrique est présent dans de nombreux organismes vivants ; il est particulièrement abondant dans le citron, dont il tire son nom, mais il est également produit de manière synthétique en quantités très importantes. Il joue un rôle majeur en biochimie, intervenant notamment dans le cycle de Krebs parfois appelé cycle de l'acide citrique (la plus grande partie de l'énergie produite par la respiration cellulaire est issue de ce cycle). Il est également très utilisé dans l'industrie agroalimentaire (exhausteur de goût, régulateur de pH, etc.)



Le document ci-dessous donne le diagramme de distribution de l'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$, triacide noté H_3A, en fonction du pH.



Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

1) Identifier chacune des courbes.

2) En déduire les constantes $\mathbf{pK_{Ai}}$ et $\boldsymbol{K_{Ai}}$ des différents couples.

3) Considérons une solution d'acide citrique à la concentration $c = 2.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Déterminer la composition du mélange à $\mathrm{pH} = 6$.

1) A $\mathrm{pH} = 0$, l'espèce prédominante correspond nécessairement à l'acide le plus fort. Courbe 1 : (1) = % H_3A ; lorsque le pH augmente, la première espèce à se former à partir de l'acide le plus fort est sa base conjuguée, on a donc (2) = % H_2A^-, puis de la même manière : (3) = % HA^{2-} et (4) = % A^{3-}

2) A l'intersection des courbes de % de deux espèces d'un couple acide-base, on a $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$, soit ici : intersection de (1) et (2) : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A1} = 3{,}2$ (ou 3,3) ; intersection de (2) et (3) : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A2} = 4{,}7$ (ou 4,8) ; intersection de (3) et (4) : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{A3} = 6{,}4$.

Pour chaque couple, $K_{Ai} = 10^{-\mathrm{p}K_{Ai}}$.

Attention ! le pH à l'intersection de deux courbes de % d'espèces ne correspondant pas à un même couple de donne pas accès à un $\mathrm{p}K_A$! Par exemple, pas de détermination de $\mathrm{p}K_A$ par le biais de l'intersection de (1) et (3).

3) Par lecture graphique à $\mathrm{pH} = 6$: % $H_3A = 0$; % $H_2A^- \approx 6\%$; % $HA^{2-} \approx 68\,\%$; % $A^{3-} \approx 26\,\%$ (en arrondissant de manière à avoir un total à 100 % ☺)

Avec une concentration totale $c = 2.10^{-2}$ mol.L^{-1}, on a $[A_i] = \%A_i \times c$:

$[H_3A] = 0$; $[H_2A^-] \approx 0{,}06 \times c \approx 1{,}2.10^{-3}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$; $[HA^{2-}] \approx 0{,}68 \times c \approx 1{,}4.10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$;

$[A^{3-}] \approx 0{,}26 \times c \approx 5{,}2.10^{-3}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$

E) Avancement d'une réaction acido-basique

1) Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

La connaissance des $\mathrm{p}K_A$ permet de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique.

Considérons deux couples acide-base AH_1 / A_1^- et AH_2 / A_2^-, caractérisés par leurs $\mathrm{p}K_A$ respectifs $\mathrm{p}K_{A1}$ et $\mathrm{p}K_{A2}$.

Toute réaction acido-basique : $AH_1 + A_2^- = A_1^- + AH_2$ de constante d'équilibre K peut être considérée comme la combinaison des 2 réactions suivantes :

$AH_1 = A_1^- + H^+$ (1) $\quad K_{A1}$

$H^+ + A_2^- = AH_2$ (2) $\quad 1/K_{A2}$

$AH_1 + A_2^- = A_1^- + AH_2$ (1) + (2) $\quad K^\circ = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\mathrm{p}K_{A2} - \mathrm{p}K_{A1}}$

Constante de réaction d'une réaction acido-basique : $\boldsymbol{K^\circ = 10^{\mathrm{p}K_{A,base} - \mathrm{p}K_{A,acide}}}$

Si $\mathrm{p}K_{A,base} > \mathrm{p}K_{A,acide}$, la réaction est déplacée vers la droite (sens direct, réaction favorisée, quasi quantitative) ;

Si $\mathrm{p}K_{A,base} < \mathrm{p}K_{A,acide}$, la réaction est déplacée vers la gauche (sens indirect, réaction défavorisée, peu avancée).

Exercice 9. Réactions acide-base *

Pour chacun des mélanges acide et base ci-dessous, écrire la réaction acido-basique possible et calculer sa constante d'équilibre. Les $\mathbf{pK_A}$ des couples sont donnés dans le tableau.

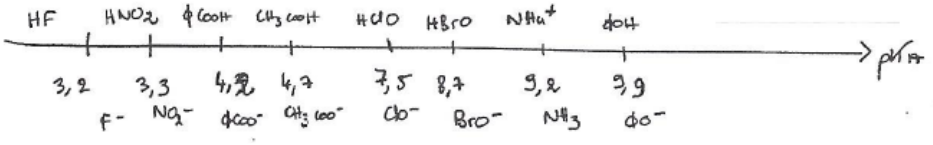
a) Acide nitreux HNO_2 et phénolate de sodium $\varphi O^-\ Na^+$;

b) Hypochlorite de sodium $ClO^-\ Na^+$ et acide fluorhydrique HF ;

c) Benzoate de sodium $\varphi COO^-\ Na^+$ et chlorure d'ammonium $NH_4^+\ Cl^-$;

d) Éthanoate de sodium $CH_3COO^-\ Na^+$ et acide hypobromeux HOBr

Couple	HNO_2/NO_2^-	$\varphi OH/\varphi O^-$	$HClO/ClO^-$	HF/F^-
$\mathbf{pK_A}$	3,3	9,9	7,5	3,2
Couple	NH_4^+/NH_3	CH_3COOH/CH_3COO^-	$HBrO/BrO^-$	$\varphi COOH/\varphi COO^-$
$\mathbf{pK_A}$	9,2	4,7	8,7	4,2



2) a) $\varphi O^- + HNO_2 = \varphi OH + NO_2^-$

$$K = \frac{[\varphi OH][NO_2^-]}{[\varphi O^-][HNO_2]} = \frac{[\varphi OH]}{[\varphi O^-]h} \times \frac{h[NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

Soit $K = \frac{K_A(HNO_2/NO_2^-)}{K_A(\varphi OH/\varphi O^-)} = 10^{-\left(pK_A(HNO_2/NO_2^-) - pK_A(\varphi OH/\varphi O^-)\right)}$

A.N. : $K = 10^{5,6}$

b) $ClO^- + HF = F^- + HClO$ Idem : $K = 10^{pK_A,\text{base} - pK_A,\text{acide}}$

$K = 10^{pK_A(ClO^-) - pK_A(HF)}$ A.N. : $K = 10^{4,3}$

c) $\varphi COO^- + NH_4^+ = NH_3 + \varphi COOH$ $K = 10^{pK_A(\varphi COO^-) - pK_A(NH_4^+)}$

$K = 10^{-5}$

d) $CH_3COO^- + HOBr = BrO^- + CH_3COOH$ $K = 10^{pK_A(CH_3COO^-) - pK_A(HOBr)}$

$K = 10^{-4}$

2) Réactions acido-basiques peu avancées ou quasi-quantitatives

a) *Analyse des pK_A*

Si $\boldsymbol{K_{A1} \ll K_{A2}} \iff \boldsymbol{pK_{A1} > pK_{A2} + 1}$: réaction a priori **peu avancée** ($K^\circ << 1$),

Si $\boldsymbol{K_{A1} \gg K_{A2}} \iff \boldsymbol{pK_{A1} < pK_{A2} - 1}$: réaction a priori **quasi-quantitative** ($K^\circ >> 1$),

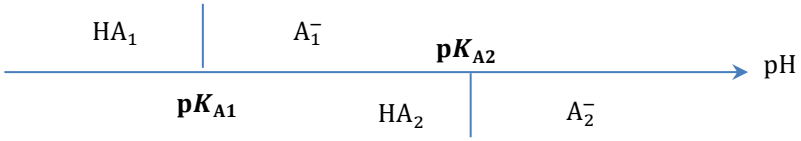
Si $\boldsymbol{K_{A1} \approx K_{A2}} \iff \boldsymbol{pK_{A1} \approx pK_{A2}}$: réaction a priori équilibrée.

Réaction la plus favorisée a *priori* : réaction du meilleur acide sur la meilleure base

b) *Analyse des domaines de prédominance*

Considérons deux couples acide-base HA_1 /A_1^- et AH_2 / A_2^-, caractérisés par leurs pK_A respectifs pK_{A1} et pK_{A2} tels que $pK_{A1} < pK_{A2}$.

D'après le résultat précédent, la réaction entre HA_1et A_2^- est quasi-quantitative tandis que la réaction entre HA_2et A_1^- est très peu avancée.



Un mélange d'un acide et d'une base est stable si ces deux espèces ont un domaine de prédominance commun ; la réaction acido-basique entre eux sera alors peu avancée (ou défavorisée). Si ces deux espèces ont des domaines de prédominance disjoints, la réaction acido-basique entre eux sera alors quasi-quantitative (ou favorisée).

Attention ! Il faut prendre avec précaution le terme « favorisée » : ce n'est pas parce que $K^\circ \gg 1$ qu'une réaction se **produira dans toutes les conditions** (cf. blocages cinétiques, déplacements d'équilibre via la composition…).

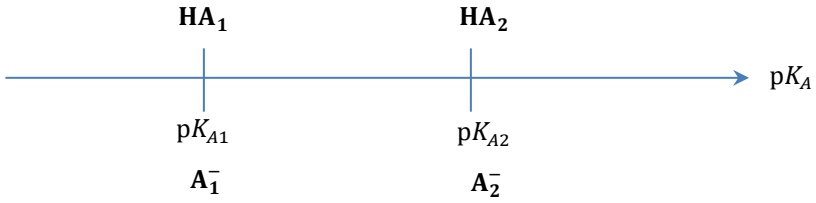
c) *Traduction en terme d'échelle de pK_A – règle du gamma*

Considérons deux couples acide-base HA_1 /A_1^- et AH_2 / A_2^-, caractérisés par leurs pK_A respectifs pK_{A1} et pK_{A2}. On s'intéresse à la réaction de l'acide HA_1 avec la base A_2^-.

Il est également possible d'analyser qualitativement si la réaction est favorisée ou défavorisée en plaçant les couples sur une échelle de pK_A et en exploitant la règle du gamma.

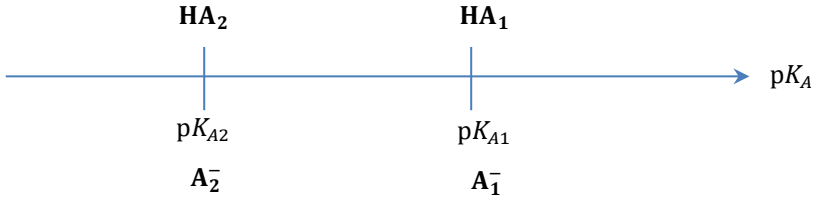
Cas N°1 : $pK_{A1} < pK_{A2}$

Réaction favorisée : gamma « à l'endroit »



Cas N°1 : $pK_{A1} > pK_{A2}$

Réaction défavorisée : gamma « à l'envers »



Remarques :

- Ne pas oublier les couples de l'eau, l'eau étant nécessairement présente pour toute solution aqueuse !
- Il est nécessaire de mettre les acides en haut et les bases en bas, sans cela la règle du gamma ne fonctionne pas.
- Il est possible de vérifier que les espèces sont correctement placées à l'aide des couples de l'eau : la réaction de l'eau en tant qu'acide sur l'eau en tant que base doit être une réaction thermodynamiquement défavorisée (autoprotolyse de l'eau) tandis que les ions oxonium et hydroxydes réagissent entre eux selon une réaction quantitative (meilleur acide sur meilleure base possibles dans l'eau).

Exercice 10. Réactions acide-base favorisées ou défavorisées *

1) Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, représenter les espèces initialement présentes sur une échelle de pK_A, puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement. Calculer ensuite la constante de réaction associée.

a) Mélange d'hydroxyde de sodium HO^- ; Na^+ et d'acide éthanoïque CH_3COOH.

b) Mélange de nitrate d'ammonium NH_4^+ ; NO_3^- et d'éthanoate de sodium CH_3COO^- ; Na^+.

2) Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, représenter les espèces initialement présentes sur un diagramme de prédominance, puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement. Calculer ensuite la constante de réaction associée.

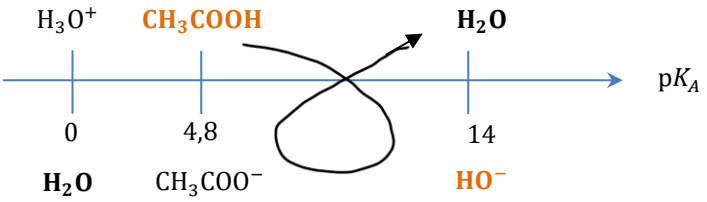
a) Mélange d'acide carbonique $CO_{2,aq} = H_2CO_3$ et d'ions phosphate PO_4^{3-} ;

b) Mélange d'hydrogénocarbonate de sodium HCO_3^- ; Na^+et d'hydrogénophosphate de disodium HPO_4^{2-}; $2Na^+$.

Données : pK_{A1} (NH_4^+ , NH_3) = 9,2 ; pK_{A2} (CH_3COOH/ CH_3COO^-) = 4,8;

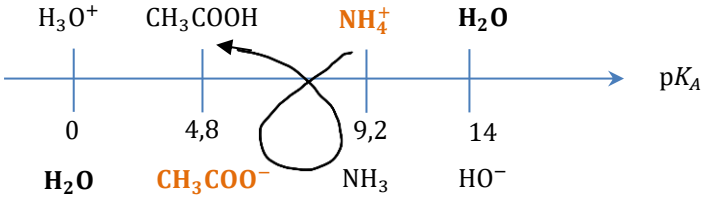
H_3PO_4 (pK_A = 2,1 ; 7,2 ; 12,4); $CO_{2,aq} = H_2CO_3$ (pK_A = 6,3; 10,3).

1) a)



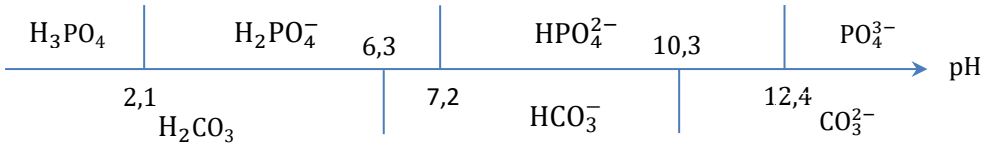
Meilleur acide sur meilleure base : $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$; gamma « à l'endroit : réaction thermodynamiquement favorisée. $K° = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{14-4,8} = 10^{9,2} \gg 1$

b)



Meilleur acide sur meilleure base : $CH_3COO^- + NH_4^+ = CH_3COOH + NH_3$; gamma « à l'envers : réaction thermodynamiquement défavorisée. $K° = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{4,8-9,2} = 10^{-4,4} \ll 1$

2)



a) domaines de prédominance de H_2CO_3 et de PO_4^{3-} disjoints, réaction déplacée dans le sens direct.

$$K° = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{12,4-6,3} = 10^{6,1} \gg 1$$

b) domaines de prédominance de HCO_3^- et de HPO_4^{2-} avec une intersection non nulle, réaction peu favorisée, déplacée dans le sens indirect. $K° = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{7,2-10,3} = 10^{-3,1} \ll 1$

3) Calcul du pH d'une solution

On s'intéresse dans cette partie au calcul du pH d'une solution obtenue par introduction d'une espèce acido-basique dans l'eau.

Exercice 11. Détermination du pH dans quelques cas classiques

Pour chacun des exemples ci-dessous, calculer le pH des solutions décrites (on considèrera que le pH est imposé par une

unique réaction acido-basique, qui sera celle de constante d'équilibre la plus élevée, soit celle du meilleur acide sur la meilleure base).

1. acide chlorhydrique HCl à 10^{-2} mol/L.

2. soude (hydroxyde de sodium) $NaOH$ à 10^{-2} mol/L.

3. acide éthanoïque CH_3COOH à 10^{-2} mol/L ($pK_A = 4{,}8$).

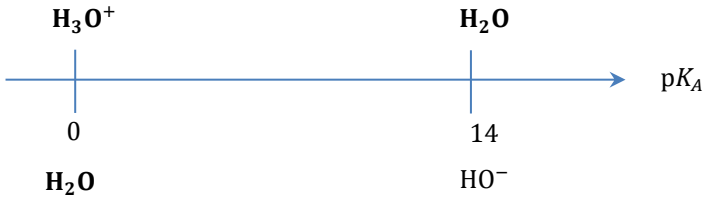
4. ammoniac NH_3 à 10^{-2} mol/L ($pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$).

5. acide phosphorique H_3PO_4 à 10^{-2} mol/L ($\boldsymbol{pK_{Ai}} =$ 2,1 ; 7,2 ; 12,4)

6. mélange d'acide hypochloreux HClO à 10^{-2} mol/L et d'ions hypochlorites à 10^{-4} mol/L ($\boldsymbol{pK_A} = 7{,}5$)

7. mélange d'acide éthanoïque ($\boldsymbol{pK_A} = 4{,}8$) à 10^{-2} mol/L et d'ions cyanures ($pK_A = 9{,}3$) à 10^{-2} mol/L.

1) Dissociation totale de HCl dans l'eau en $H_3O^+ + Cl^-$



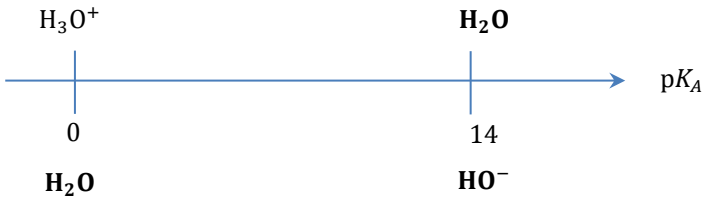
R.P. : $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+ \quad K° = 1$

E.I. c / / c

E.F. c / / c

$$pH = -\log(h) = -\log(c) = 2$$

2) Dissociation totale de NaOH dans l'eau en $Na^+ + HO^-$



R.P. : $HO^- + H_2O = H_2O + HO^- \quad K° = 1$

E.I. c / / c

E.F. c / / c

$$pOH = -\log(\omega) = -\log(c) = 2 = 14 - pH \qquad pH = 14 - pOH = 12$$

3) Voir exo 3

II) TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Les titrages sont utilisés dans de très nombreux domaines de la chimie, par exemple pour le contrôle de qualité dans l'industrie agroalimentaire (et notamment en œnologie), l'industrie pharmaceutique, pour la surveillance la qualité de l'eau, pour le suivi des réactions en situation industrielle, etc.

Nous allons rapidement présenter et rappeler les principales caractéristiques des titrages avant de les aborder plus en détail au cours de séances de travaux pratiques de chimie.

Nous présenterons ensuite les principales caractéristiques des titrages acido-basiques, essentiellement dans le cadre de suivis pH-métrique et colorimétrique.

A) Généralités

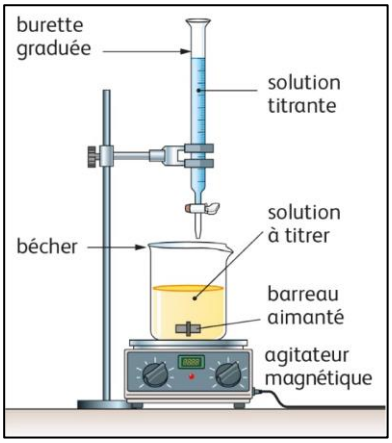
1) But et principe d'un dosage par titrage

■ **But principal d'un titrage** (ou d'un dosage par titrage)[1] *:* détermination de **la concentration a priori inconnue** d'une substance chimique dans une solution donnée, appelée espèce dosée ou titrée.

Il exploite la **modification des propriétés chimiques ou physiques** de la solution à doser lors de l'ajout de **solution titrante** (ou **agent titrant**).

■ Protocole expérimental

- Prélever un volume V_0 connu précisément de la solution à titrer de concentration inconnue c_0 (rincer au préalable la verrerie de précision utilisée, d'abord à l'eau puis à l'aide de la solution utilisée).
- Verser la solution à titrer dans un bécher ou un erlenmeyer.
- Remplir une burette avec la solution titrante de concentration c connue après l'avoir préalablement rincée à l'aide de la solution titrante.
- Verser progressivement un volume V de la solution titrante dans la solution titrée en agitant.
- Suivre la grandeur d'intérêt.



Remarques :

On procède en général à deux dosages : un rapide pour repérer l'équivalence, et un lent pour la déterminer avec précision.

On dilue parfois la solution à titrer afin de limiter la quantité de réactif titrant consommé tout en ayant un volume de solution à titrer suffisant, mais cela n'a aucune influence sur le dosage, car la dilution ne modifie par la quantité de matière introduite en espèce titrée, donc le volume à l'équivalence.

2) Les réactions de titrage

a) Conditions d'utilisation d'une réaction pour un titrage

Pour qu'une réaction chimique puisse servir de titrage, il faut une réaction :

- **quantitative** (« quasi-totale »)
- suffisamment **rapide**
- unique
- présentant une caractéristique physique, appelée observable, variant au cours du titrage et facilement mesurable (couleur, pH, potentiel redox)

Condition de quantitativité d'un titrage : si à l'équivalence environ 99% des molécules d'espèce titrée ont réagi, ce qui est associé à une constante d'équilibre suffisamment élevée (cf. suite du cours pur des exemples).

Notations : A_1 est l'acide d'un couple 1 (A_1,B_1) et B_2 est la base d'un couple 2 (A_2,B_2) dont les pK_A sont pK_{A1} et pK_{A2}.

Réaction de titrage : $A_1 + B_2 \rightarrow B_1 + A_2$, de constante d'équilibre $K = K_{A1}/K_{A2} = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}}$.

■ Critère de quantitativité d'un titrage acido-basique

Pour qu'une réaction acido-basique puisse être utilisée dans un titrage, elle doit être quasi-totale (taux de conversion d'environ 99% à l'équivalence), donc sa constante K suffisamment élevée, soit $pK_{A,base} - pK_{A,acide} > 3$ ou 4.

- Cas usuel du titrage d'un acide faible par une base forte ($pK_{A,base} = 14$) : il faut $pK_{A,acide} < 10$

[1] Un dosage consiste à déterminer la concentration inconnue d'une solution. Un dosage par titrage consiste à le faire par le biais d'une réaction chimique (il existe d'autres méthodes de dosage, par exemple par étalonnage et comparaison). Nous verrons qu'un titrage peut également permettre de fournir *d'autres indications*, en particulier sur les propriétés chimiques de cette espèce

- Cas usuel du titrage d'une base faible par un acide fort ($pK_{A,acide} = 0$) : il faut $pK_{A,base} > 4$

b) *Les différents types de titrage*

Il existe une double classification des titrages en fonction de la **nature de la réaction et de la méthode de suivi** (par exemple : titrages redox avec suivi conductimétrique).

Classification des titrages en fonction de la **nature de la réaction de titrage :**

- **Acido-basiques :** $H_3O^+ + CN^- = HCN + H_2O$ $\quad pK_A = 9{,}2,\ K = 10^{9,2}$
- **Redox :** $MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 4\ H_2O + 5\ Fe^{3+}$ $\quad K = 10^{62}$
- **Par précipitation** : $Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}$ $\quad K = 10^{9,8}$

Classification des titrages en fonction du **type de suivi** de la réaction de titrage : colorimétriques, pH-métriques, potentiométriques, conductimétriques.

Dans le cadre du programme, nous nous limiterons aux: titrages acido-basiques avec suivi pH-métrique ou colorimétrique.

Exercice 12. Constantes d'équilibre de réactions de titrages acido-basiques

Déterminer les constantes d'équilibre des réactions de titrage par la soude NaOH des acides suivants :

1) acide chlorhydrique HCl ; 2) acide éthanoïque CH_3COOH ($\mathbf{pK_A = 4{,}8}$) ; 3) acide hypoiodeux HIO ($\mathbf{pK_A = 10{,}6}$) 4) ion hydrogénosulfure HS^- ($\mathbf{pK_A = 13}$)

$$K° = 10^{pK_{A,base} - pK_{A,acide}} = 10^{14 - pK_{A,acide}}$$

A.N. : 1) $K° = 10^{14}$; 2) $K° = 10^{9,2}$; 3) $K° = 10^{3,4}$; 4) $K° = 10^1 = 10$

Pour des acides trop faibles, la réaction de titrage par la soude n'est pas quasi-quantitative ; le dosage ne peut être effectué de cette manière-ci.

3) Equivalence

■ Définition de l'équivalence dans un titrage

L'équivalence correspond à l'instant du titrage où le réactif titrant et le réactif titré (ou l'un des réactifs titrés) ont été introduits en proportions stoechiométriques, et donc où ils arrivent simultanément à épuisement (les 2 réactifs sont limitants).

Exercice 13. Etude des systèmes chimiques avant et après l'équivalence

Considérons le titrage acido-basique d'un volume V_a d'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration c_a par de la soude NaOH à la concentration c_b : $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$. Etablir les espèces chimiques majoritaires et limitantes avant et après l'équivalence, ainsi qu'à l'équivalence, soit pour des volumes V de soude versés tels que $V < V_{éq}$; $V > V_{éq}$ et $V = V_{éq}$.

En mol	CH_3COOH +	HO^- =	CH_3COO^- +	H_2O	Composition de la solution
EI	c_aV_a	c_bV	0	excès	CH_3COOH
EF pour $V < V_{éq}$	$c_aV_a - \xi$	$c_bV - \xi \approx 0$	$\xi = c_bV$	excès	CH_3COOH et CH_3COO^-
EF pour $V = V_{éq}$	$c_aV_a - \xi_{éq} \approx 0$	$c_bV - \xi_{éq} \approx 0$	$\xi_{éq} = c_bV_{éq} = c_aV_a$	excès	CH_3COO^-
EF pour $V > V_{éq}$	$c_aV_a - \xi \approx 0$	$c_bV - \xi$	$\xi = c_aV_a$	excès	$CH_3COO^- + HO^-$

A l'équivalence, changement brutal de la composition du système du fait du changement de réactif limitant, donc changement brutal des caractéristiques du système.

■ Relation à l'équivalence

Considérons le titrage d'un volume V_0 d'un réactif titré à la concentration c_0 par un réactif titrant à la concentration c, titrage d'équation bilan de la forme : $\nu_{titré}$ Rtitré + $\nu_{titrant}$ Rtitrant + ... = ...

On considère dans les bilans que pour un volume versé V de réactif titrant versé goutte à goutte, on a à l'état initial $V = 0$.

Bilan matière en moles / Volume versé V	$\nu_{titré}$ Rtitré +	$\nu_{titrant}$ Rtitrant + ... = ...
E.I. : $V = 0$	c_0V_0	cV
$V < V_{éq}$	$c_0V_0 - \nu_{titré}\xi$	$cV - \nu_{titrant}\xi = 0$
$V = V_{éq}$	$c_0V_0 - \nu_{titré}\xi_{éq} = 0$	$cV_{éq} - \nu_{titrant}\xi_{éq} = 0$
$V > V_{éq}$	$c_0V_0 - \nu_{titré}\xi = 0$	$cV - \nu_{titrant}\xi$

à l'équivalence : $c_0V_0 - \nu_{titré}\xi_{éq} = 0$ et $cV_{éq} - \nu_{titrant}\xi_{éq} = 0$ d'où

$$\xi_{éq} = \frac{c_0V_0}{\nu_{titré}} = \frac{cV_{éq}}{\nu_{titrant}}$$

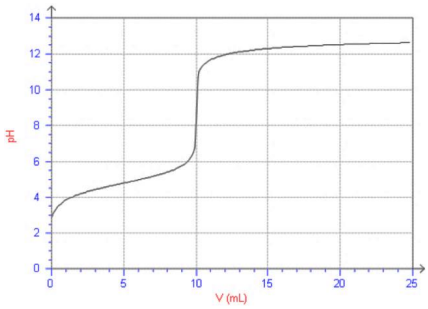
■ Intérêt de l'équivalence

- **Principe** d'un titrage : déterminer le ou les **volumes équivalents**, le(s)quel(s) permette(nt) d'accéder aux **concentrations inconnues** grâce aux relations établies ci-dessus.
- **L'équivalence** d'un titrage est généralement **facilement repérable** car le système chimique subit « **une discontinuité** » : il y a changement brutal de système du fait d'un changement de réactif limitant.

4) Méthodes de détermination du volume à l'équivalence

a) Suivi pH-métriques

La pH-métrie constitue un cas particulier de titrage avec suivi potentiométrique, pour lesquels il y a variation d'un potentiel redox en raison des variations de concentration au cours du titrage. (cf. chapitre CHIM.3 : oxydoréduction). La potentiométrie consiste à tracer une courbe du potentiel redox $E = f(V)$; on constate un saut de potentiel à l'équivalence.



Titrage acido-basique avec suivi pH-métrique de CH_3COOH (0,01 mol.L^{-1}) par NaOH (0,1 mol.L^{-1})

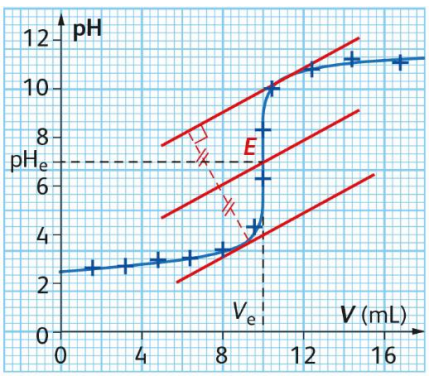
■ Principe du suivi pH-métrique (voir T.P.).

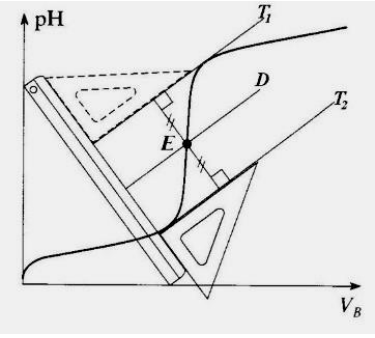
- On utilise un pH-mètre relié à deux électrodes : une électrode de verre (mesure) et une électrode de référence (ECS : électrode au calomel saturée par ex.)
- Le pH-mètre doit être étalonné pour afficher le pH alors qu'il mesure $\Delta E = E_{verre} - E_{réf} = \alpha + \beta$ pH.
- On trace la courbe courbe pH $= f(V)$, qui présente un saut de pH au volume $V_{éq}$ correspondant à l'équivalence.

■ Exploitation du saut de pH ou de potentiel

- **Lecture directe :** Lorsque le saut de pH est suffisamment marqué, il est possible de lire sans ambiguïté le volume à l'équivalence. Dans les cas de sauts de pH peu marqués, il peut être intéressant d'utiliser l'une des méthodes ci-dessous.

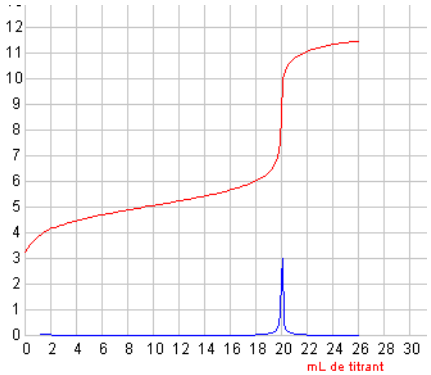
- **Méthode des tangentes :**
  Tracer une droite (T_1) tangente à la courbe de pH juste avant l'équivalence, puis tracer la droite (T_2) parallèle à (T_1) tangente à la courbe de pH juste après l'équivalence. Tracer ensuite le segment perpendiculaire aux tangentes (T_1) et (T_2) (voir schéma ci-contre). Tracer enfin la médiatrice (D)de ce segment. L'intersection de (D) avec la courbe de pH est





le point E qui correspond à l'équivalence, donc à un volume versé $V = V_{éq}$.

> ***Remarque :*** Cette méthode n'est rigoureusement valable que dans le cas des titrages d'un acide fort par une base forte ou d'une base forte par un acide fort (courbes rigoureusement symétriques par rapport à l'équivalence) ; ainsi, lorsque le saut de pH est suffisamment marqué, une lecture directe n'est a priori pas moins précise.



- **Méthode de la courbe dérivée :** Superposition de la courbe dérivée $g(V) = \frac{d\text{pH}}{dV}$ à la courbe de suivi du titrage $f(V) = \text{pH}$). Le point équivalent étant un point d'inflexion, il correspond à un extremum de $g(V)$. Cette méthode est la plus précise, mais nécessite de disposer de la courbe dérivée, ce qui nécessite un traitement numérique, non fiable si le nombre de points expérimentaux n'est pas suffisant, en particulier au niveau du saut de pH.

b) Suivis colorimétriques et indicateurs colorés

La **colorimétrie** utilise la couleur des composés chimiques. **L'équivalence est repérée par un changement de couleur.**

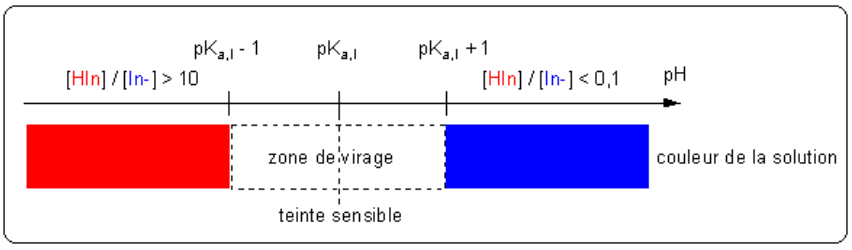
Principales méthodes colorimétriques : les **méthodes indicatrices de fin de titrage** :

- à l'équivalence, la couleur du titrant en excès fait son apparition ou la couleur du réactif titré disparaît (rare pour les titrages acido-basiques, très fréquent pour les titrages redox).
- utilisation d'un **indicateur coloré** : ajout d'un composé étranger choisi de manière à ce que sa couleur change à l'équivalence.

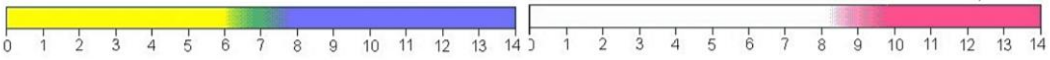
> ***Exemples :***
> - papiers pH imbibés de différents indicateurs colorés ;
> - utilisation du bleu de bromothymol, indicateur coloré acido-basique qui est jaune en milieu acide et bleu en milieu basique.

■ Caractéristiques des indicateurs colorés acido-basiques

- **Indicateurs colorés acido-basiques :** couples acide-base HIn / In^- tels que l'acide et la base du couple soient de couleurs différentes ; ils sont caractérisés par leur zone de virage qui correspond à la plage de pH pour laquelle le changement de couleur a lieu. En première approximation, la zone de virage correspond à la zone où ni l'acide ni la base ne sont prédominants, soit la zone telle que $\text{pH} \in [\text{p}K_{A,i} - 1 ; \text{p}K_{A,i} + 1]$.



■ Exemples



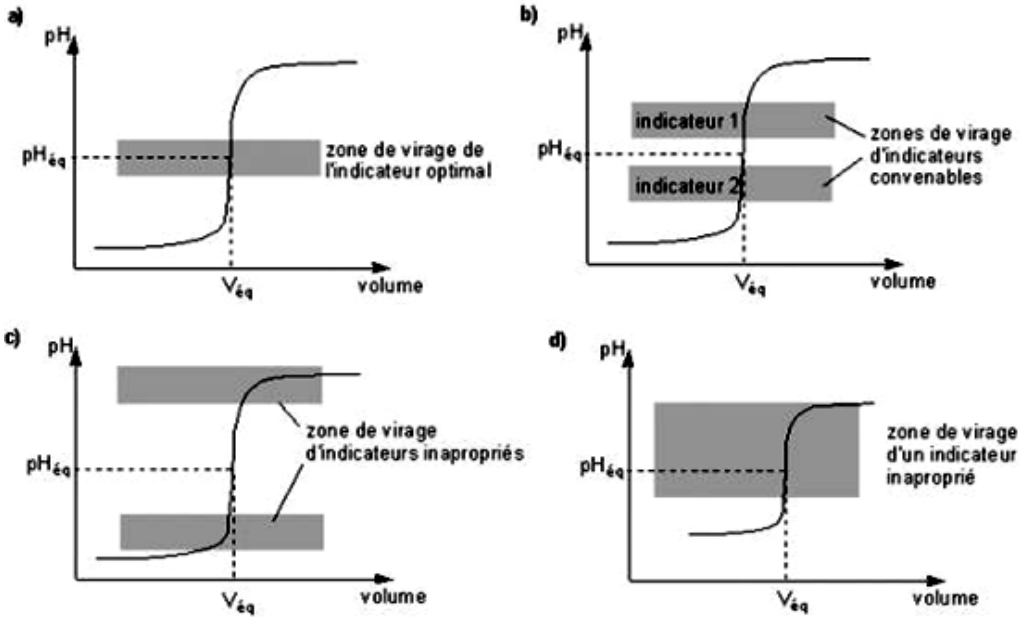
Bleu de bromothymol (BBT) Phénolphtaléine

	Couleur acide	$\text{p}K_{A,i}$	Couleur basique	Zone de virage
Méthyl violet	jaune		bleu	**0 – 1,6**
Cristal violet	jaune		bleu	**0 – 1,8**
Bleu de thymol	rouge	1,7	jaune	**1,2 – 2,8**
Erythrosine	orange		rouge	**2,2 – 3,6**
Jaune de méthyle	rouge		jaune	**2,9 – 4,0**
Hélianthine	**rouge**	**3,7**	**jaune**	**3,1 – 4,4**

Vert de bromocrésol	jaune	**4,8**	bleu	**3,8 – 5,4**
Rouge de méthyle	rouge	**5,2**	jaune	**4,4 – 6,2**
Bleu de bromothymol (BBT)	**jaune**	**7,1**	**bleu**	**6,0 – 7,6**
Rouge de crésol	Jaune orange		violet	**7,4 – 9,0**
Phénolphtaléïne	**incolore**	**9,0**	**rose**	**8,2 - 10**
Bleu de thymol	rouge		bleu	**8,0 – 9,6**
Thymolphtaléine	incolore	10,1	bleu	
Jaune alizarine	jaune	11,2	rouge	**10,1 – 12,0**

■ Critère de choix

Les indicateurs colorés acido-basiques doivent être choisis de manière à ce que leur $\mathrm{p}K_{A,i}$ soit compris dans le saut de pH du titrage. On repère alors l'équivalence par un brusque changement de couleur à l'équilibre.



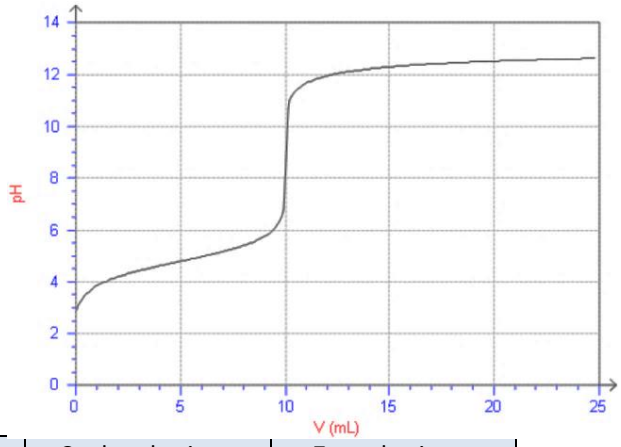
■ Evolution au cours du titrage

L'indicateur coloré d'un titrage acido-basique étant une espèce acido-basique, il est également dosé au cours du titrage et introduit donc une **erreur** sur la valeur du volume à l'équivalence.

Il faut par conséquent en introduire la quantité minimale, laquelle ne doit jamais excéder **quelques gouttes**.

Exercice 14. Suivi et exploitation de l'équivalence pour le titrage d'un acide faible par une base forte

La courbe ci-contre correspond au titrage avec suivi pH-métrique d'un volume $V_0 = 100\ \mathrm{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3COOH}$ de concentration c_a par de la soude à la concentration $c = 0{,}1\ \mathrm{mol.L^{-1}}$.



1. Déterminer la concentration c_a de l'acide éthanoïque.
2. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour un suivi colorimétrique de ce dosage. Existe-t-il d'autres indicateurs colorés envisageables ?

	Couleur acide	$\mathrm{p}K_{A,i}$	Couleur basique	Zone de virage
Méthyl violet	jaune		bleu	**0 – 1,6**
Cristal violet	jaune		bleu	**0 – 1,8**

Bleu de thymol	rouge	1,7	jaune	**1,2 – 2,8**
Erythrosine	orange		rouge	**2,2 – 3,6**
Jaune de méthyle	rouge		jaune	**2,9 – 4,0**
Hélianthine	**rouge**	**3,7**	**jaune**	**3,1 – 4,4**
Vert de bromocrésol	jaune	**4,8**	bleu	**3,8 – 5,4**
Rouge de méthyle	rouge	**5,2**	jaune	**4,4 – 6,2**
Bleu de bromothymol	**jaune**	**7,1**	**bleu**	**6,0 – 7,6**
Rouge de crésol	Jaune orange		violet	**7,4 – 9,0**
Phénolphtaléïne	**incolore**	**9,0**	**rose**	**8,2 - 10**
Bleu de thymol	rouge		bleu	**8,0 – 9,6**
Thymolphtaléine	incolore	10,1	bleu	
Jaune alizarine	jaune	11,2	rouge	**10,1 – 12,0**

1) En exploitant le saut de pH (ici, par lecture directe) : $V_{éq} = 10$ mL.

En mol	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O	Composition de la solution
EI	c_aV_0		cV		0		excès	CH_3COOH
EF pour $V = V_{éq}$	$c_aV_0 - \xi_{éq} \approx 0$		$cV_{éq} - \xi_{éq} \approx 0$		$\xi_{éq} = cV_{éq} = c_aV_0$		excès	CH_3COO^-

A l'équivalence, $c_aV_0 - \xi_{éq} = c_bV_{éq} - \xi_{éq} = 0$ d'où $c_bV_{éq} = c_aV_0 \quad \Leftrightarrow$

$\boxed{c_a = \frac{cV_{éq}}{V_0}}$ A.N. : $c_a = \frac{c}{10} = 10^{-2}$ mol/L

2) Par lecture graphique, le pH à l'équivalence est $pH_{éq} \approx 9$, et le saut de pH est environ compris entre 7 et 10,5 unités pH.

L'indicateur coloré le mieux adapté doit avoir sa zone de virage centrée sur $pH_{éq} \approx 9$ et comprise entre 7 et 10,5 unités pH. Il s'agit de la phénolphtaléine. Il aurait également été possible d'utiliser le rouge de crésol ou le bleu de thymol.

B) Titrages acido-basiques des monoacides et monobases

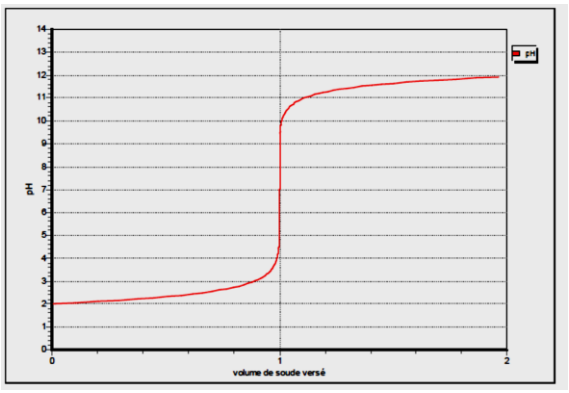
1) Titrage d'un monoacide fort par une monobase forte

a) Suivi pH-métrique

On réalise le titrage d'une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) : c_0 et V_0, par une solution de soude (Na^+OH) : c et V

- pH initial ($V = 0$) : solution d'acide fort de $pH = pc_0$
- Avant l'équivalence : solution d'acide fort dont la concentration diminue progressivement : le pH augmente.
- Après l'équivalence : solution de base forte dont la concentration augmente continument : le pH augmente.

■ Allure des courbes



Titrage pH-métrique de HCl (0,01 mol.L^{-1}) par NaOH (0,1 mol.L^{-1})

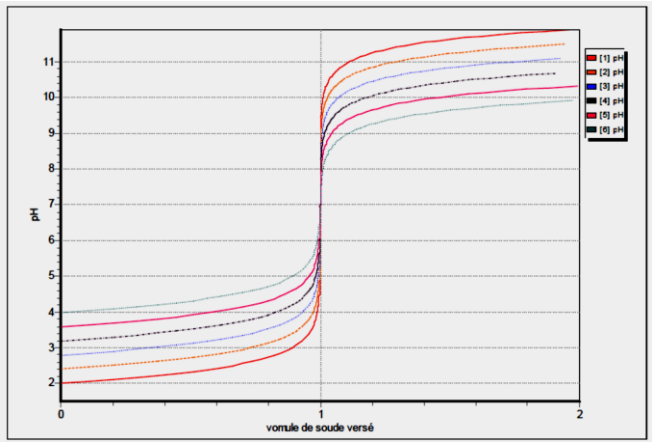
Caractéristiques de la courbe :

- **Equivalence : $pH_{éq} = 7$** ; saut de pH à l'équivalence très marqué (**pente quasi-verticale**) ;

Exemple : acide fort à $c_0 = 10^{-2}$ mol.L^{-1} : saut de pH ≈ 6 unités pH.

- Si la dilution est négligeable, la courbe est symétrique par rapport au point correspondant à l'équivalence.
- $pH_{initial} = pc_0$ (trop imprécis pour être exploité pour déterminer la concentration c_0).

■ Influence de la concentration de l'acide



Titrage pH-métrique de HCl par NaOH : influence de la concentration de l'acide

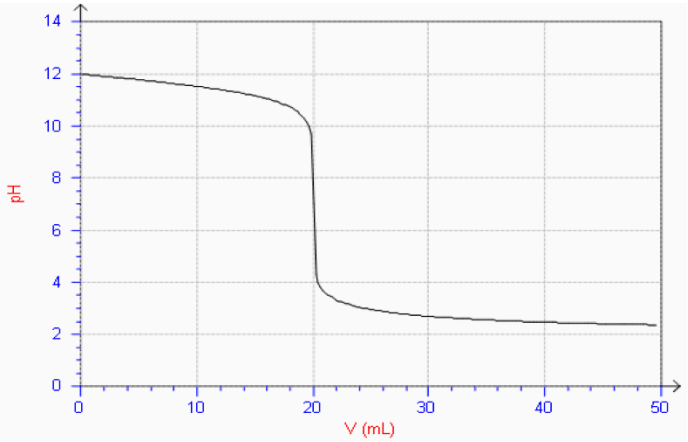
Caractéristiques de la courbe :

- La **dilution** des solutions ne modifie pas la position du point équivalent, mais **diminue la hauteur du saut de pH** (2 unités pH pour une dilution par 10).

- Dans les zones éloignées de l'équivalence, le pH du mélange varie peu par ajout d'acide ou de base (le pH varie peu avec V) mais est **très sensible à la dilution** : translation des courbes d'une unité pH pour une dilution par 10.

b) Titrage d'une monobase forte par un monoacide fort

L'ensemble des caractéristiques de la courbe est identique à celles obtenues pour le titrage d'un acide fort par une base forte :



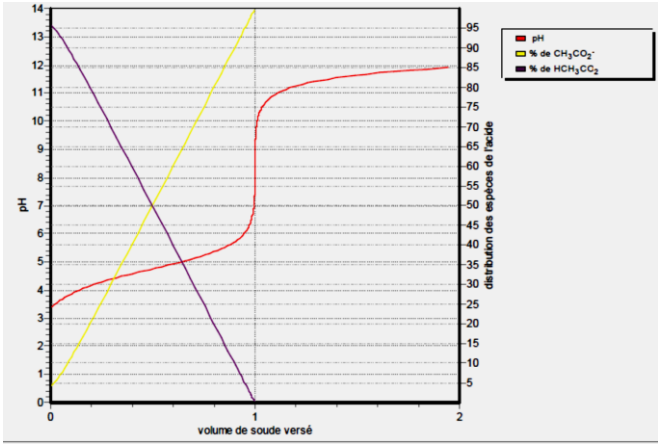
- **A l'équivalence** : pH = 7 ; saut de pH très marqué (**pente quasi-verticale**).
- Seul **point d'inflexion** de la courbe : à **l'équivalence.**
- Si la dilution est négligeable : courbe symétrique par rapport à l'équivalence.
- La **dilution** des solutions ne modifie pas la position du point équivalent, mais **diminue la hauteur du saut de pH** (2 unités pH pour une dilution par 10).
- Dans les zones éloignées de l'équivalence, le pH varie peu par ajout d'acide ou de base mais est **très sensible à la dilution** : translation des courbes d'une unité pH pour une dilution par 10.

2) Titrage d'un acide faible par une base forte

Dosage d'un volume V_0 d'un acide faible de concentration c_0, de constante d'acidité K_A, par de la soude de concentration c. On notera de nouveau V le volume de soude versé.

a) Cas d'un acide « faible »

Titrage pH-métrique de CH_3COOH (0,01 mol.L^{-1}) par NaOH (0,1 mol.L^{-1})



- Dissociation initiale **négligeable**.
- Début de la courbe beaucoup plus pentu que dans le cas du dosage d'un acide fort.
- Pour une concentration donnée, le **saut de pH** est nettement **moins important** que pour un **acide fort**.
- Le point équivalent n'est plus centre de symétrie pour la courbe, et **$pH_{éq}$ > 7.**

■ Etude de la demi équivalence $\left(V = \frac{V_{éq}}{2}\right)$

En mol	CH_3COOH	+	HO^-	=	CH_3COO^-	+	H_2O
EI	c_aV_a		c_bV		0		excès

EF pour $V < V_{éq}$	$c_aV_a - \xi = c_aV_a - c_bV$	$c_bV - \xi \approx 0$	$\xi = c_bV$	excès
EF pour $V = V_{éq}$	$c_aV_a - \xi_{éq} \approx 0$	$c_bV_{éq} - \xi_{éq} \approx 0$	$\xi_{éq} = c_bV_{éq} = c_aV_a$	excès
EF pour $V = \frac{V_{éq}}{2}$	$c_aV_a - c_b\frac{V_{éq}}{2} = c_aV_a - \frac{c_aV_a}{2} = \frac{c_aV_a}{2}$	$c_bV - \xi \approx 0$	$\xi = c_b\frac{V_{éq}}{2} = \frac{c_aV_a}{2}$	excès

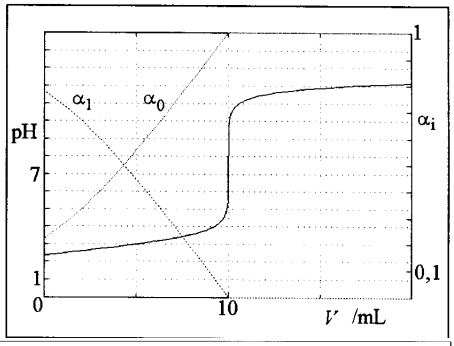
A la demi-équivalence $\left(V = \frac{V_{éq}}{2}\right)$, on a donc un mélange équimolaire d'acide faible et de sa base faible conjuguée. En exploitant la L.A.M. sous forme logarithmique : $\mathrm{pH}_{1/2} \underbrace{=}_{\substack{L.A.M.\\ logarithmique}} \mathrm{p}K_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) \underbrace{=}_{[B]=[A]} \mathrm{p}K_A$

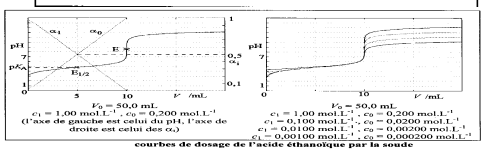
- A la **demi-équivalence : $\mathbf{pH_{1/2} = pK_A}$**

Remarques :

- Pour $x = V/V_{éq} = ½$ (**demi-équivalence**), $\frac{d^2\mathrm{pH}}{dx^2} = 0$; la courbe $\mathrm{pH} = f(x)$ (ou $g(V)$) admet en ce point **un point d'inflexion,** et la courbe a une **pente minimale** (variations de pH en fonction de la quantité de soude versée minimales).
- **Droite d'Henderson** : tangente à la courbe en $x = V/V_{éq} = ½$.
- **Domaine d'Henderson** : domaine où la courbe est quasi confondue avec la droite d'Henderson (domaine de variations minimales du pH).

b) *Influence de la concentration et du pK_A*





courbes de dosage de l'acide éthanoïque par la soude

Acide dont la dissociation initiale n'est pas négligeable

- Dissociation initiale non négligeable pour des acides quasi-forts ($\mathrm{p}K_A$ faibles) ou très dilués ;
- **pH à la demi-équivalence différent du $\mathbf{pK_A}$; ($\mathbf{pH_{1/2} > pK_A}$** mais on conserve $\mathbf{pH_{1/2} \approx pK_A}$)

- Le début de la courbe ne présente pas une pente particulièrement élevée, et le point d'inflexion avant l'équivalence est peu marqué.

Influence de la concentration de l'acide

- **Pour $\frac{V}{V_{éq}} = x < 1$**, pour un acide faible, plus la dilution augmente, plus la dissociation initiale devient importante, se traduisant par une **modification du début de la courbe**.
- **Pour $\frac{V}{V_{éq}} = x > 1$**, une dilution par un facteur 10 implique une translation vers le bas de la courbe d'une unité pH (diminution du saut de pH d'une unité).

Plus l'acide est dilué, moins le dosage est net.

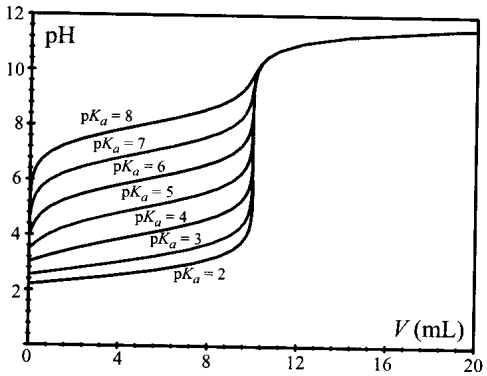
$V_0 = 50{,}0$ mL

$c_1 = 1{,}00$ mol.L^{-1}, $c_0 = 0{,}200$ mol.L^{-1}

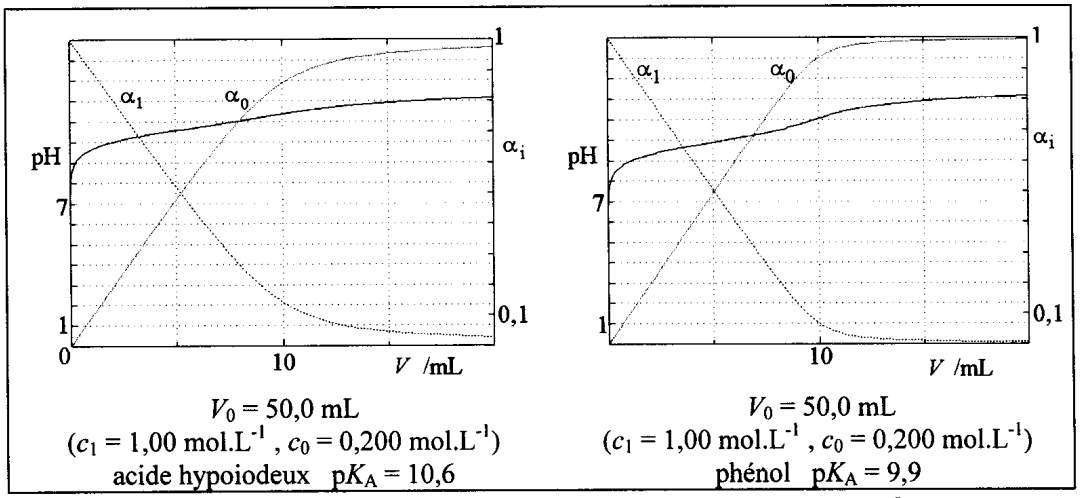
Acide monochloroacétique ($pK_A = 2{,}9$)

dosage d'un acide presque fort par la soude

Influence du $\mathrm{p}K_A$, cas des acides très faibles



Titrage pH-métrique d'un volume $V_0 = 10{,}0$ mL d'acide faible de concentration $c = 0{,}01$ mol/L par de la soude à la même concentration avec $\mathrm{p}K_A = 2\ ;\ 3\ ;\ 4\ ;\ 5\ ;\ 6\ ;\ 7$ et 8. Le saut de pH est suffisant jusqu'à $\mathrm{p}K_A \approx 7$.

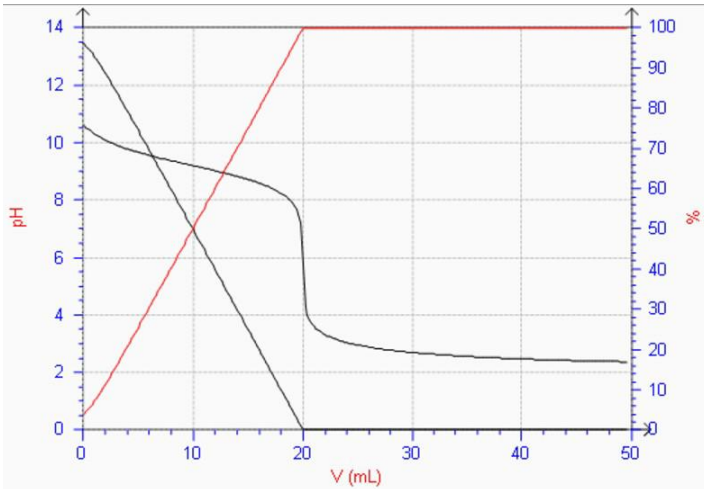


courbes de dosage d'acides très faibles par la soude

- Acides **très faibles** (pK_a élevés, dilutions très importantes) : **saut de pH** très faible, non exploitable de manière fiable.
- La base formée réagit avec l'eau pour redonner l'acide de manière non négligeable (cf. % d'acide en solution) : **dosage non quantitatif**. Il faut $\mathbf{pK_A < 10}$.

c) *Titrage d'une base faible par un acide fort*

Exemple : NH_3 ($c_B = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $pK_A = 9{,}2$; $V_b = 20$ mL) par HCl ($c_A = 10^{-2}$ mol.L^{-1})



Mêmes analyses que pour le dosage des acides faibles par une base forte.

- Plus la concentration est faible, plus la base est faible (pK_A faible), moins le saut de pH est marqué.
- Si la base est trop faible, le dosage n'est pas quantitatif. Il faut $pK_A > 4$.
- A la demi équivalence, $pH_{1/2} \approx pK_A$.
- Pour les bases quasi-fortes, la réaction initiale de la base sur l'eau est non négligeable, on a alors $pH_{1/2} \approx pK_A$.
- A l'équivalence, $pH_{éq} < 7$.

C) Dosage de mélanges d'acides ou de polyacides

Lors du dosage d'une solution présentant différentes fonctions acides (que ce soit en raison d'un mélange d'acides, d'un polyacide ou les deux à la fois), ces différentes fonctions acides pourront être dosées simultanément ou successivement. Lorsque deux fonctions acides sont dosées successivement, la courbe de suivi pH-métrique présente deux sauts de pH successifs. En revanche, lors d'un dosage simultané, un unique saut de pH est visible.

■ Critère de successivité

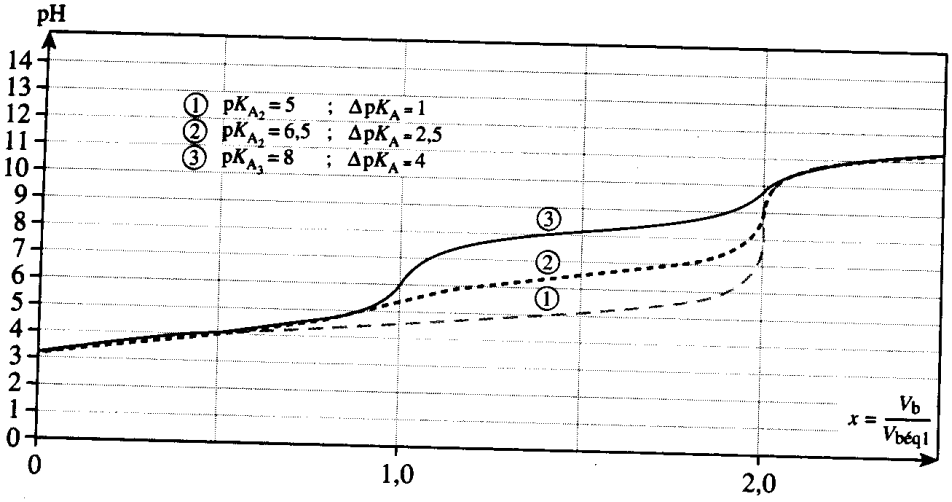
Deux réactions seront dites **successives** si l'une est réalisée à plus de 99% quand l'autre est réalisée à moins de 1%.

Considérons le dosage par la soude de 2 acides HA_1 et HA_2 de pK_a pK_{a1} et pK_{a2} avec $pK_{a1} < pK_{a2}$.

Pour que les 2 acidités soient dosées successivement, on montre qu'il faut $\Delta pK_a > 4$ (condition suffisante).

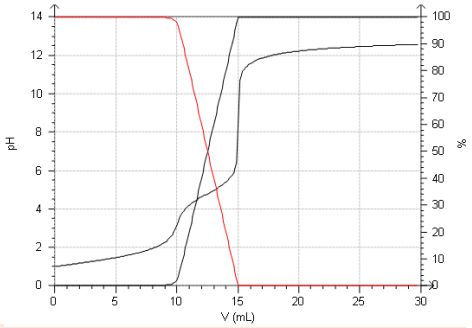
- ***Remarque :*** on peut choisir un critère moins exigeant quant à la successivité du dosage, mais les dosages sont toujours simultanés si $\Delta pK_a < 2{,}5$.

De manière plus générale, lors d'un titrage pH-métrique, il se peut que le nombre de sauts observés soit inférieur au nombre de sauts a priori attendus (titrages non successifs ou bien réaction de titrage non quantitative)

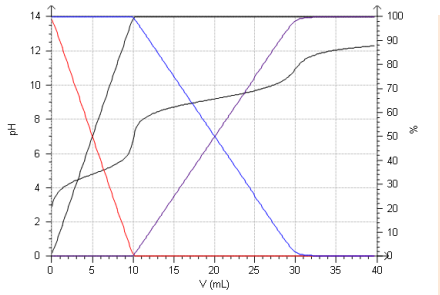


Exercice 15. Dosages de mélanges d'acides et de polyacides ou de polybases

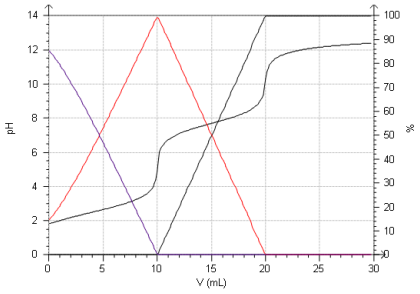
Pour chacun des titrages suivants de volumes V_i de polyacides ou mélanges d'acides aux concentrations c_i par de la soude à la concentration $c = 0{,}1\ \text{mol/L}$, écrire les relations aux équivalences et déterminer les concentrations inconnues.



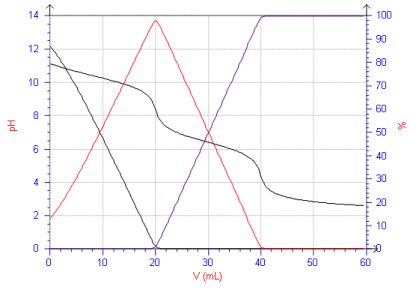
1) Mélange acide fort + acide faible : titrage d'un volume $V_A = 10$ mL d'un mélange {acide chlorhydrique HCl à la concentration c_1 + acide éthanoïque CH_3COOH ($pK_A = 4{,}8$) à la concentration c_2}.



2) Mélange de deux acides faibles : titrage d'un mélange { volume $V_1 = 5$ mL d'acide éthanoïque CH3COOH ($pK_{A1} = 4{,}8$) à la concentration c_1 + volume $V_2 = 5$ mL d'acide cyanhydrique HCN ($pK_{A2} = 9{,}2$) à la concentration c_2}

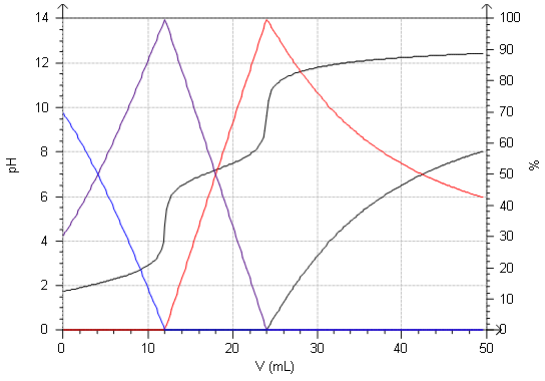


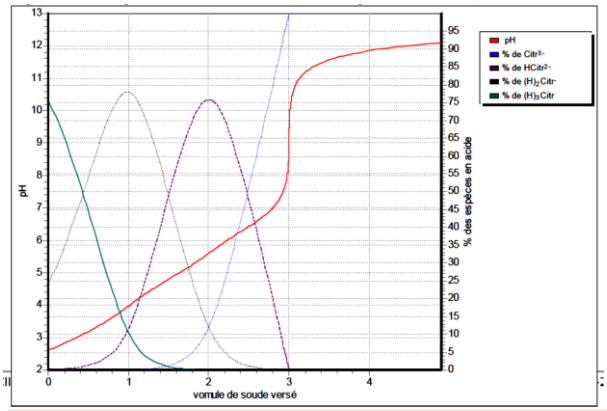
3) Titrage d'un diacide : titrage d'un volume $V_A = 10$ mL de l'acide tellureux H2TeO3 (diacide de $pK_{A1} = 2{,}6$; $pK_{A2} = 7{,}7$) à la concentration c_a.



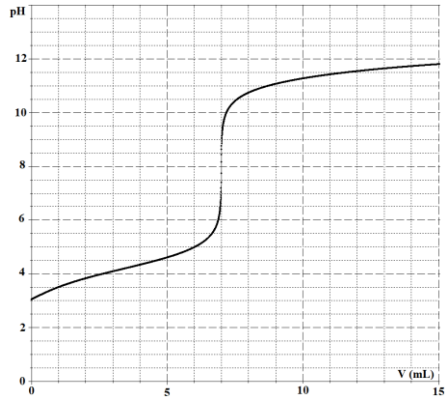
4) Polybase par un acide fort : titrage d'un volume $V_v = 20$ mL d'ions carbonates CO_3^{2-} (dibase de $pK_{A1} = 6{,}4$; $pK_{A2} = 10{,}3$) à la concentration $c_B = 10^{-2}$ mol.L^{-1} par l'acide chlorhydrique HCl à la concentration $c_A = 10^{-2}$ mol.L^{-1} .

5) Titrage d'un polyacide – bis : titrage d'un volume $V_a = 20$ mL d'acide phosphorique H_3PO_4 à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$; $pK_{A3} = 12{,}4$) par la soude NaOH à la concentration $c = 0{,}1$ mol.L^{-1}.

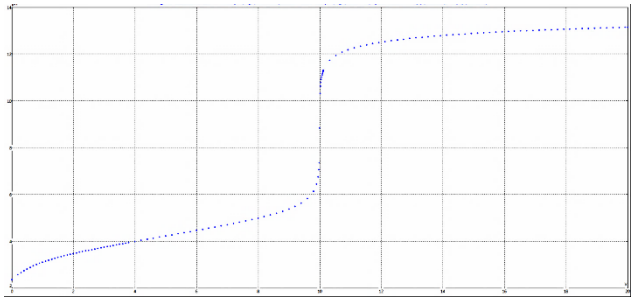




6) Titrage d'un polyacide – ter : titrage d'un volume $V_a = 20$ mL d'acide citrique à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 3{,}2$; $pK_{A2} = 4{,}7$; $pK_{A3} = 6{,}4$) par la soude NaOH à la concentration $c =$ 0,1 mol.L^{-1}



7) Titrage d'un polyacide – quater : Titrage d'un volume $V_a = 50$ mL d'acide ascorbique (vitamine C) AscH$_2$ à la concentration c_a (polyacide de $pK_{A1} = 4{,}2$; $pK_{A2} = 11{,}7$) par la soude NaOH à la concentration $c =$ 0,1 mol.L^{-1}



8) Titrage d'un mélange de monoacides – bis : titrage d'un volume $V_0 = 50$ mL d'un mélange d'acide éthanoïque ($\mathbf{p}K_{A1} = 4{,}8$) et d'acide méthanoïque ($\mathbf{p}K_{A2} = 3{,}8$) à la même concentration c_a par de la soude molaire (NaOH à 1 mol/L).

a) Déterminer la concentration c_a.

b) En utilisant un tableau des caractéristiques des indicateurs colorés (voir cours), proposer un indicateur permettant d'effectuer un suivi colorimétrique de ce dosage.

1) $V_A = 10$ mL $c = 0{,}1$ mol/L

Par lecture de la courbe de pH, on a deux équivalences avec $V_{éq1} = 10$ mL et $V_{éq2} = 15$ mL.

Il y a deux acidités à doser ; il s'agit donc du dosage quantitatif et successif de ces deux acidités :

HCl : acide fort qui se dissocie totalement en ions oxonium H_3O^+ ($pK_A = 0$) à la concentration c_1

CH$_3$COOH ($pK_A = 4{,}8$) à la concentration c_2

$V_{éq1}$: dosage de l'acidité la plus forte, soit H_3O^+ seul, d'où : $n_{HO^-,versé} = n_{H_3O^+,présent\ en\ solution}$ $\Leftrightarrow$ $\boxed{cV_{éq1} = c_1V_A}$

Entre $V_{éq1}$ et $V_{éq2}$: dosage de la 2ème acidité, soit CH$_3$COOH seul, d'où : $\boxed{c(V_{éq2} - V_{éq1}) = c_2V_A}$

A.N. : $c_1 = 0{,}1$ mol/L et $c_2 = 0{,}05$ mol/L $= 5.10^{-2}$ mol/L

Remarques :

- on pouvait aussi écrire qu'à $V_{éq2}$, les 2 acidités ont été dosées, soit $cV_{éq2} = c_1V_A + c_2V_A$ (relation correspondant à une combinaison linéaire des 2 précédentes).
- A la 2ème demi-équivalence $\left(V_{éq1} + \frac{(V_{éq2} - V_{éq1})}{2}\right)$, $pH = pK_{A2} = 4{,}8$, cohérent avec le dosage de la 2ème acidité seule.

2) Par lecture de la courbe de pH, on a deux équivalences avec $V_{éq1} = 10$ mL et $V_{éq2} = 30$ mL.

Il y a deux acidités à doser : dosage quantitatif et successif de ces deux acidités :

CH$_3$COOH ($pK_A = 4{,}8$) à la concentration c_1

HCN ($pK_{A2} = 9{,}2$) à la concentration c_2

$V_{éq1}$: dosage de l'acidité la plus forte, $\boxed{cV_{éq1} = c_1V_1}$

Entre $V_{éq1}$ et $V_{éq2}$: dosage de la 2ème acidité seule, d'où : $\boxed{c(V_{éq2} - V_{éq1}) = c_2V_2}$

A.N. : $c_1 = 0{,}2$ mol/L et $c_2 = 0{,}05$ mol/L $= 0{,}4$ mol/L

Remarque : A la 1ère demi-équivalence, $pH = pK_{A1} = 4{,}8$, à la 2ème demi-équivalence $\left(V_{éq1} + \frac{(V_{éq2} - V_{éq1})}{2}\right)$, $pH = pK_{A2} = 9{,}2$, cohérent avec le dosage de la 2ème acidité seule.

3) Deux sauts de pH avec $V_{éq1} = 10$ mL et $V_{éq2} = 20$ mL.

Il y a deux acidités à doser : dosage quantitatif et successif de ces deux acidités :

H_2TeO_3 ($pK_A = 2{,}6$) à la concentration c_a

$HTeO_3^-$ ($pK_{A2} = 7{,}7$) à la concentration c_a

$V_{éq1}$: dosage de l'acidité la plus forte, $\boxed{cV_{éq1} = c_aV_A}$

Entre $V_{éq1}$ et $V_{éq2}$: dosage de la 2ème acidité seule, d'où : $\boxed{c(V_{éq2} - V_{éq1}) = c_aV_A}$

Ou encore : à $V_{éq2}$, dosage des deux acidités du diacide, soit $\boxed{cV_{éq2} = 2c_aV_A}$

A.N. : $c_A = 0{,}1$ mol/L

Remarques : pour les polyacides, la concentration étant la même pour chacune des acidités, une unique équivalence suffit. Par ailleurs, les courbes de distribution viennent compléter l'analyse des pH aux demi équivalences afin de vérifier quelles espèces ont été dosées.

4) Deux sauts de pH avec $V_{éq1} = 20$ mL et $V_{éq2} = 40$ mL.

Il y a deux fonctions basiques à doser : dosage quantitatif et successif de ces deux basicités :

CO_3^{2-} ($pK_{A2} = 10{,}3$) à la concentration c_B

HCO_3^- ($pK_{A1} = 6{,}4$) à la concentration c_B

$V_{éq1}$: dosage de la basicité la plus forte, $\boxed{c_AV_{éq1} = c_BV_b}$

Entre $V_{éq1}$ et $V_{éq2}$: dosage de la 2ème basicité seule, d'où : $\boxed{c_A(V_{éq2} - V_{éq1}) = c_BV_b}$

Ou encore : à $V_{éq2}$, dosage des deux basicités de la dibase, soit $\boxed{c_AV_{éq2} = 2c_BV_b}$

A.N. : $c_B = 10^{-2}$ mol/L

5) On reconnaît l'allure caractéristique de la courbe de pH ; ici, deux sauts de pH avec $V_{éq1} = 12{,}5$ mL et $V_{éq2} = 25$ mL. Les autres courbes correspondent aux % de H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} ; les acidités étant toujours décroissantes pour les polyacides, $\%H_3PO_4$ est la courbe décroissante aux plus faibles pH, $\%PO_4^{3-}$ celle aux pH les plus élevés, etc.

Ici, il y a 100 % de $H_2PO_4^-$ à la fin du premier saut de pH (dosage de la première acidité seule) et 100 % de HPO_4^{2-} à la fin du second et dernier saut de pH (dosage de la seconde acidité seule).

Les acidités sont dosées successivement, et la troisième acidité n'est pas dosée.

Ces résultats auraient pu être prévus en étudiant les pK_A des couples acide-bases mis en jeu : $pK_{A1} = 2{,}1$; $pK_{A2} = 7{,}2$; $pK_{A3} = 12{,}4$.

La troisième acidité est très faible, le dosage n'est donc pas quantitatif (critère de quantitativité pour le dosage d'un acide faible par une base forte : $pK_A > 10$).

Les deux autres acidités ont des pK_A très différents : $pK_{A2} - pK_{A1} = 5{,}1$: elles sont donc dosées successivement (critère de successivité : $\Delta pK_A > 3$ ou 4).

Relations aux équivalences :

Equivalence 1 : de $V = 0$ à $V = V_{éq1}$, on a versé autant de moles de soude qu'il y avait initialement de moles d'acide phosphorique dans le volume V_A : , $\boxed{cV_{éq1} = c_a V_A}$;

Equivalence 2 : de $V = 0$ à $V = V_{éq2}$, on a versé autant de moles de soude qu'il y avait initialement de moles d'acide phosphorique puis de moles de $H_2PO_4^-$ dans le volume V_A : $\boxed{cV_{éq2} = 2c_a V_A}$;

Aussi : de $V = V_{éq1}$ à $V = V_{éq2}$, on a versé autant de moles de soude qu'il y avait à $V_{éq1}$ de moles de $H_2PO_4^-$ dans le volume V_A, soit autant de moles d'acide phosphorique qu'initialement dans le volume V_A: $\boxed{c(V_{éq2} - V_{éq1}) = c_a V_A}$

A.N. : $c_a = 6{,}25.10^{-2}$ mol/L

6) On reconnaît l'allure caractéristique de la courbe de pH ; ici, un unique saut de pH avec $V_{éq} = 3$ mL. Il y a trois acidités caractérisées par les pK_{Ai} : 3,2 ; 4,7 ; 6,4. Les trois acidités sont dosées simultanément : Cf. courbes de %, à la fin de l'unique saut de pH, il y a 100% de A^{3-}.

Le résultat aurait pu être prévu à l'aide des pK_A des couples : les trois pK_A sont inférieurs à 10, les trois acidités sont dosées quantitativement. De plus, les acidités sont très proches : $pK_{A2} - pK_{A1} = 1{,}5$, et $pK_{A3} - pK_{A2} = 1{,}7$; leur dosage simultané était donc bien prévisible.

Equivalence : de $V = 0$ à $V = V_{éq}$, on a versé autant de moles de soude que la quantité correspondant aux trois acidités, soit trois fois la quantité initiale de moles d'acide citrique dans le volume V_a : $cV_{éq} = 3c_a V_a$

A.N. : $c_a = 5.10^{-3}$ mol/L

1) La courbe de pH présente un unique saut de pH avec $V_{éq} = 7$ mL. Il y a deux acidités potentiellement titrées. Ces acidités ont des pK_A très différents : $pK_{A2} - pK_{A1} = 7{,}5$: elles sont donc dosées successivement (critère de successivité : $\Delta pK_A > 3$ ou 4). La deuxième acidité est toutefois très faible, et ne vérifie pas le critère de quantitativité ($pK_A > 10$). Seule la première acidité est donc dosée (en l'absence de courbes de distribution, on peut vérifier ce résultat à l'aide du pH à la demi-équivalence : on a bien pH $\approx pK_{A1}$)

Equivalence : de $V = 0$ à $V = V_{éq}$, on a versé autant de moles de soude qu'il y avait initialement de moles d'acide ascorbique dans le volume V_a : , $\boxed{cV_{éq} = c_a V_a}$

A.N. : $c_a = 1{,}4.10^{-2}$ mol/L

2) Dosage d'un mélange de monoacides

a courbe de pH présente un unique saut de pH avec $V_{éq} = 10$ mL.

Il y a 2 acidités susceptibles d'être dosées, de pKa : $pK_{A1} = 4{,}8$ et $pK_{A2} = 3{,}8$.

$pK_{Ai} < 10$: les deux acidités sont dosées de manière quantitatives.

$\Delta pK_A = 1 < 3$ ou 4 : les deux acidités sont dosées simultanément.

Equivalence : de $V = 0$ à $V = V_{éq}$, on a versé autant de moles de soude que la quantité initiale de moles d'acide méthanoïque et d'acide éthanoïque dans le volume V_0 : $\boxed{cV_{éq} = 2c_a V_0}$

A.N. : $c_a = 0{,}1$ mol/L

pH équivalence : environ 9, avec un saut de pH grossièrement compris entre 8 et 10. Il faut donc un indicateur coloré dont la zone de virage soit comprise dans cet intervalle, idéalement centrée sur pH = 9. Ici, on peut donc choisir la phénolphtaléine

■ Point méthode

Pour le dosage de n fonctions acide ou base :

- Si la réaction de dosage de la fonction (k) n'est pas quantitative, il manque le saut de pH à l'équivalence $V_{e,k}$.
- Si les réaction de dosage des fonctions (i) et $(i+1)$ ne sont pas successives, il manque le saut de pH à l'équivalence à $V_{e,i}$.

Pour analyser l'allure qualitative de la courbe de titrage, quelles que soient les espèces dosées, pour des suivis pH-métriques :

1. lister toutes les acidités susceptibles d'intervenir
2. les classer par ordre de $\mathbf{pK_A}$ croissantes (l'inverse dans le cas du dosage de bases par un acide).
3. Déterminer les acidités dosées de manière quantitatives ($\mathbf{pK_A < 10}$ pour les acides, $\mathbf{pK_A > 4}$ pour les bases)
4. Déterminer les acidités dosées a priori de manière simultanées ($\Delta\mathbf{pK_A < 3}$ ou 4), en s'adaptant aux données fournies par l'énoncé : nombre de sauts de pH annoncés, courbes fournies (en particulier, courbes de distribution ; pH aux demi-équivalences et aux équivalences), : les critères cités ci-dessus sont approximatifs.

ANNEXE 1 : EXEMPLES ET NOMENCLATURE

1) Hydracides (pas d'oxygène dans la formule chimique)

× Acide : *....ure d'hydrogène* ou suffixe : *acide* *.....hydrique* Anion correspondant : suffixe ….*ure*

✣ ***Exemples :***

HF : acide fluorhydrique ou fluorure d'hydrogène F^- : ion fluorure

HCN : acide cyanhydrique ou cyanure d'hydrogène CN^- : ion cyanure

2) Oxoacides (un oxygène est intercalé entre l'hydrogène mobile et l'atome principal)

■ Plusieurs cas :

× **Un seul** acide de ce type existe : Acide : suffixe : *acide* *.....ique* Anion correspondant : suffixe ….*ate*

✣ ***Exemple :*** HCOOH : acide méthanoïque $HCOO^-$: ion méthanoate

× **Deux** acides de ce type existent :

Le moins oxygéné		**Le plus oxygéné**	
Acide :	….*eux*	Acide :	…*ique* / (+ oxygénés)
Anion correspondant :	ion….*ite.*	Anion correspondant :	ion …*ate*

✣ ***Exemple :***

HNO_2 : acide nitreux NO_2^- : ion nitrite

HNO_3 : acide nitrique NO_3^- : ion nitrate

× **Plus de 2** acides de ce type existent, correspondant à des degrés d'oxydation multiples de l'atome principal : préfixes HYPO- (moins que) et PER- (plus que) utilisés pour compléter la nomenclature précédente :

✣ ***Exemples :***

HClO : acide hypochloreux ClO^- : ion hypochlorite

$HClO_2$: acide chloreux ClO_2^- : ion chlorite

$HClO_3$: acide chlorique ClO_3^- : ion chlorate

$HClO_4$: acide perchlorique ClO_4^- : ion perchlorate

De la même manière : MnO_3^{2-} : ion manganite MnO_4^- : ion manganate MnO_4^{2-} : ion permanganate

3) Polyacides

× Ils suivent les mêmes règles de nomenclature, en ajoutant les préfixes hydrogéno, dihydrogéno, etc… pour les ions intermédiaires, en fonction du nombre d'hydrogènes acides restant.

✣ ***Exemples :***

H_2CO_3 : acide carbonique	HCO_3^- : ion hydrogénocarbonate	CO_3^{2-} : ion carbonate
H_2SO_3 : acide sulfureux	HSO_3^- : ion hydrogénosulfite	SO_3^{2-} : ion sulfite
H_2SO_4 : acide sulfurique	HSO_4^- : ion hydrogénosulfate	SO_4^{2-} : ion sulfate

H_3PO_4 : acide phosphorique $H_2PO_4^-$: ion dihydrogénophosphate PO_4^{3-}: ion phosphate

H_2S : acide sulfhydrique (ou sulfure d'hydrogène) HS^- : ion hydrogénosulfure S^{2-}: ion sulfure

H_3PO_3 : acide phosphoreux $H_2PO_3^-$: ion dihydrogénophosphite HPO_3^{2-} : ion hydrogénophosphite PO_3^{3-}: ion phosphite

4) Quelques bases courantes et leur acide conjugué

- NH_4^+ : ion ammonium / NH_3 : ammoniac
- CH_3COOH : acide éthanoïque (ou acétique) / CH_3COO^- : ion éthanoate (ou acétate).

ANNEXE 2 : DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION

Exemples de calculs permettant d'établir ce type de diagramme (utilisation usuelle de logiciels de simulation)

a. Cas d'un monoacide

Considérons la réaction suivante :

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

Un diagramme de prédominance peut aussi être établi pour un monoacide AH en déterminant les fractions molaires $\frac{[A]}{C}$ et $\frac{[A^-]}{C_0}$ en fonction de K_a et $[H_3O^+] = h$. C_0 étant la concentration initialement introduite en acide AH.

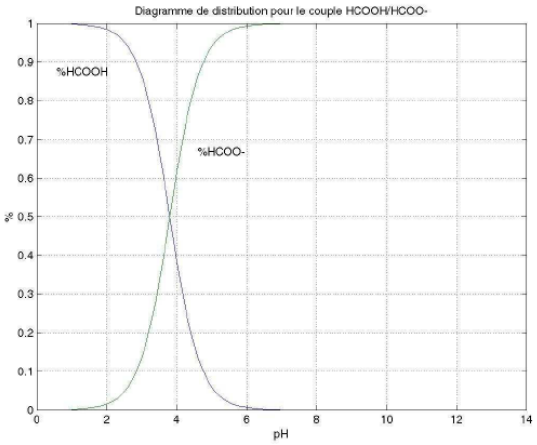
De l'expression de la constante d'équilibre $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ et de la conservation de la matière $C_0 = [AH] + [A$ on tire :

$$[AH] = \frac{h[A^-]}{K_a} = \frac{h(C_0 - [AH])}{K_a}$$

Puis

$$\frac{[AH]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{h}{h + K_a} = \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}} \quad \text{et} \quad \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{K_a}{h + K_a} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH} + 10^{-pK_a}}$$

Ce qui donne pour l'acide méthanoïque de $pK_a = 3.8$:



b. Cas d'un diacide

Considérons maintenant un diacide de constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2}

$$AH_2 + H_2O = AH^- + H_3O^+ \quad pK_{a1} = 1.2$$
$$AH^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+ \quad pK_{a2} = 4.3$$

La conservation de la matière donne :

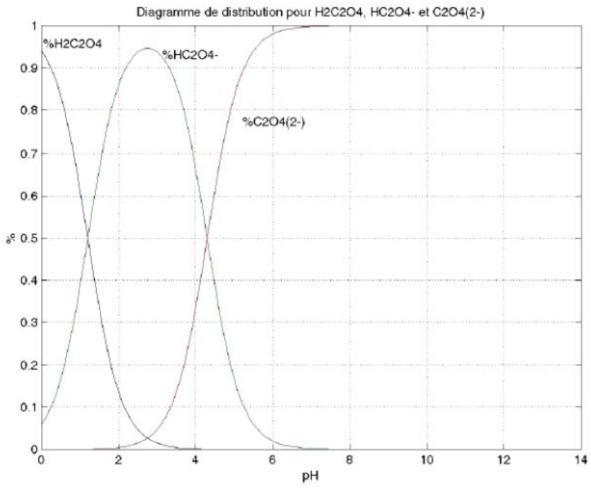
$$C_0 = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}] = [AH_2](1 + \frac{[AH^-]}{[AH_2]} + \frac{[A^{2-}]}{[AH_2]})$$

Or $\quad K_{a1} = \frac{[AH^-]h}{[AH_2]} \quad$ et $\quad K_{a1}K_{a2} = \frac{[A^{2-}]h^2}{[AH_2]}$

Ainsi : $\quad C_0 = [AH_2](1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2})$

et de la même manière que pour le monoacide :

$$\frac{[AH_2]}{C_0} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}}$$



ANNEXE 3 : QUELQUES COUPLES ACIDO-BASIQUES CLASSES SELON LEUR FORCE

nom de l'acide	formule de l'acide	pK_{Ai}
acide oxalique	$H_2C_2O_4$	1,2 ; 4,3
acide dichloroacétique	$CHCl_2COOH$	1,3
ion hydrogénosulfate	HSO_4^-	1,9
dioxyde de soufre	SO_2	2,0 ; 7,6
éthylénediamminetétraacétique (E.D.T.A.)	H_4Y	2,0 ; 2,8 ; 6,2 ; 10,3
acide phosphorique	H_3PO_4	2,15 ; 7,2 ; 12,1
acide arsénique	H_3AsO_4	2,2
acide malonique	$CH_2(COOH)_2$	2,8 ; 5,8
acide tellureux	H_2TeO_3	2,8 ; 7,7
acide chloroacétique	$CH_2ClCOOH$	2,9
acide tartrique	$(CH(OH)COOH)_2$	3,0 ; 4,3
acide citrique	H_3Cit	3,1 ; 4,8 ; 6,4
acide fluorhydrique	HF	3,2
acide nitreux	HNO_2	3,2
acide acétylsalicylique	$C_8O_2H_7COOH$	3,5
acide formique	$HCOOH$	3,8
acide lactique	$CH_3CHOHCOOH$	3,9
acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	4,05
acide benzoïque	C_6H_5COOH	4,20
acide salicylique	$C_6H_4OHCOOH$	4,4
ion anilinium	$C_6H_5NH_3^+$	4,5
acide acétique	CH_3COOH	4,7
acide propanoïque	C_2H_5COOH	4,8
ion pyridinium	$C_6H_6N^+$	5,2
ion hydroxylammonium	NH_3OH^+	6,1
dioxyde de carbone	CO_2	6,4 ; 10,3
acide sulfhydrique	H_2S	7,0 ; 13,0
acide hypochloreux	$HClO$	7,5
acide arsénieux	H_3AsO_3	9,1
ion ammonium	NH_4^+	9,2
acide borique	HBO_2	9,2
acide cyanhydrique	HCN	9,3
ion triméthylammonium	$(CH_3)_3NH^+$	9,9
phénol	C_6H_5OH	10,0
ion méthylammonium	$CH_3NH_3^+$	10,7
ion diméthylammonium	$(CH_3)_2NH_2^+$	11,0

ANNEXE 4 : SOLUTIONS TAMPON

a) Définition

■ **Solution tampon**[2]

solution dont le **pH varie (très) peu** lors d'une **dilution** modérée ou **de l'ajout d'acide fort ou de base forte modérés.**

b) Domaine d'Henderson et solution tampon

Dosage d'un acide faible par une base forte (ou d'une base faible par un acide fort) : à la **demi-équivalence** la pente de la tangente à la courbe est minimale, donc la *variation du pH en fonction du volume ajouté d'agent titrant minimale :* **domaine d'Henderson[3].**

Solution tampon : toute solution acido-basique correspondant au mélange quasi équimolaire d'un acide faible et de sa base faible conjuguée (c'est-à-dire domaine d'Henderson). Le pH de la solution tampon est alors voisin du pK_A du couple HA/A- considéré.

■ **Méthode de réalisation d'une solution tampon**

Chercher un couple acido-basique A/B dont le pK_A est proche du pH recherché, et réaliser le mélange acide-base permettant d'obtenir ce pH (exploitation de la L.A.M.), que ce soit par :

a) Mélange direct de A et B en proportions comparables

b) Mélange d'un acide faible et d'ions HO- en se plaçant au voisinage de la ½ équivalence

c) Mélange d'une base faible et d'ions H_3O^+ en se plaçant au voisinage de la ½ équivalence.

[2] La notion de « tampon » est très importante en biochimie, étant donné qu'un grand nombre de composés ne peuvent exister que dans une zone de pH bien définie. Il faut donc souvent que le milieu se comporte comme un milieu tampon, ce qui est notamment le cas du **sang.** Cette notion est de manière plus générale très importante en chimie, et des solutions tampon sont utilisées dès lors que l'on souhaite effectuer des réactions à pH constant, ou que l'on souhaite disposer d'un milieu de pH fixé. C'est par exemple le cas des solutions tampon utilisées pour l'étalonnage des pH-mètres, ou des réactions redox consommant des ions H^+ que l'on souhaite réaliser à un pH donné (souvent pH = 0 en oxydoréduction).

[3] **Domaine d'Henderson** : domaine tel que la tangente à la courbe pH = f(*x*) (ou pH = g(*V*)) en *x* = ½ est pratiquement confondue avec cette courbe ; le *pH varie alors peu* par ajout de *soude* ou d'*acide* chlorhydrique, et l'expression du pH est *indépendante de la concentration*, donc le pH *ne varie pas par dilution* (tant que les réactions sur l'eau restent négligeables).