

Courbes de dosage pH-métrique acide-base
avec **PSTricks**
d'après l'article de Marc CHAPELET : B.U.P. N°668

Manuel LUQUE
documentation : version 2

3 février 2006

1 L'article du BUP¹

1.1 L'équation à programmer

Le calcul exposé concerne le dosage d'un triacide par une base faible. Ce cas permet aussi, très simplement, de traiter l'étude des dosages suivants :

- acide fort - base forte ;
- acide fort - base faible ;
- acide faible - base forte ;
- acide faible - base faible ;
- diacide ou triacide - base forte ;
- diacide ou triacide - base faible.

Un triacide de formule symbolisée par AH_3 , de concentration molaire c_0 de volume v_0 , en solution dans l'eau, peut donner des ions AH_2^- , AH^{2-} et A^{3-} . Les constantes d'acidité ont pour expression :

$$K_1 = \frac{x[AH_2^-]}{[AH_3]} \quad K_2 = \frac{x[AH^{2-}]}{[AH_2^-]} \quad K_3 = \frac{x[A^{3-}]}{[AH^{2-}]}$$

si x désigne la concentration molaire $[H_3O^+]$.

La base faible B, de concentration molaire c , de volume v , en solution peut donner l'ion BH^+ . La constante de dissociation K_B a pour expression :

$$K_B = \frac{[HO^-][BH^+]}{[B]} = \frac{K_e[BH^+]}{x[B]}$$

En tenant compte du produit ionique de l'eau :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] \quad (pK_e = 14).$$

La conservation de la quantité de matière pour l'acide s'écrit :

$$[AH_3] + [AH_2^-] + [AH^{2-}] + [A^{3-}] = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v}$$

ou encore :

$$[AH_3] \left(1 + \frac{K_1}{x} + \frac{K_1 K_2}{x^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{x^3} \right) = \frac{c_0 v_0}{v_0 + v} \quad (1)$$

1. Ce bulletin, de novembre 1984, n'étant peut-être pas facilement accessible dans tous les lycées, j'ai adapté et reproduit, avec l'autorisation de Marc Chapelet, son article.

La conservation de la quantité de matière pour la base s'écrit :

$$[B] + [BH^+] = \frac{cv}{v_0 + v}$$

d'où :

$$[BH^+] \left(1 + \frac{K_e}{xK_B} \right) = \frac{cv}{v_0 + v} \quad (2)$$

La neutralité électrique lors du dosage s'écrit :

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [HO^-] + [AH_2^-] + 2[AH^{2-}] + 3[A^{3-}]$$

ou encore en tenant et en tenant compte de (1) et (2) :

$$x + \frac{cv}{v_0 + v} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K_e}{xK_B}} = \frac{K_e}{x} + \frac{c_0v_0}{v_0 + v} \cdot \frac{\frac{K_1}{x} + \frac{2K_1K_2}{x^2} + \frac{3K_1K_2K_3}{x^3}}{1 + \frac{K_1}{x} + \frac{K_1K_2}{x^2} + \frac{K_1K_2K_3}{x^3}} \quad (3)$$

Comme il n'est pas simple de calculer x et donc le pH ($\text{pH} = -\log x$) pour chaque valeur du volume v , il faut procéder à l'opération inverse, c'est-à-dire calculer v pour différentes valeurs du pH. On obtient en arrangeant (3) :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{c_0 \frac{\left(1 + \frac{2K_1}{x} + \frac{3K_2K_3}{x^2} \right)}{\left(\frac{x}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{x} + \frac{K_2K_3}{x^2} \right)} + \frac{K_e}{x} - x}{x - \frac{K_e}{x} + \frac{c}{1 + \frac{K_e}{xK_B}}}$$

Il est plus intéressant d'étudier la quantité $\frac{cv}{c_0v_0} = u$, pour l'étude de la neutralisation.

D'où :

$$u = \frac{\frac{\left(1 + \frac{2K_1}{x} + \frac{3K_2K_3}{x^2} \right)}{\left(\frac{x}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{x} + \frac{K_2K_3}{x^2} \right)} + \frac{K_e}{c_0x} - \frac{x}{c_0}}{\frac{x}{c} - \frac{K_e}{cx} + \frac{1}{1 + \frac{K_e}{xK_B}}} \quad (4)$$

1.2 Le programme

1.2.1 Le principe

- pour des valeurs du pH variant de 0 à 14 par pas de 0,1, calculer $u = \frac{cv}{c_0v_0}$.
- Ne retenir que les valeurs positives de u .

1.2.2 Les différents dosages étudiés

Si on étudie le dosage d'un diacide, il suffit de faire $K_3 = 0$ (ce qui implique $[A^{3-}] = 0$).
Pour un monoacide faible, on pose : $K_2 = 0$ et $K_3 = 0$.

Pour un acide fort, comme AH_3 est totalement dissocié en AH_2^- , on a $[AH_3] = 0$ et on pose : $\frac{1}{K_1} = \frac{[AH_3]}{x[AH_2^-]} = 0$.

Pour une base forte, on a $[B] = 0$, on pose donc : $\frac{1}{K_B} = 0$.

2 Les commandes et les paramètres

Le volume de solution titrée est limité à 15 mL pour des raisons de mise en page, d'une part afin que le graphique soit bien centré sur la page et d'autre part pour conserver une échelle simple : 1 mL \longleftrightarrow 1 cm. Il faudra donc choisir les concentrations et volumes adéquats pour que l'équivalence se situe avant 15 mL.

2.1 Dosage d'un acide fort par une base forte

2.1.1 La commande

```
\dosageAB[options]
```

2.1.2 Les paramètres

Option	Type	Défaut	Description
VA	nombre	10	volume d'acide en mL
CA	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L ⁻¹
CB	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L ⁻¹
dpH	booléen	true	trace $\frac{dpH}{dV_B}$
dpHunit	nombre	1	facteur d'échelle pour $\frac{dpH}{dV_B}$
Equivalence	booléen	true	marque le point d'équivalence E
valeurs	booléen	false	calcule et place les coordonnées du point E
tangentes	booléen	false	détermine E par la méthode des tangentes et trace les tangentes
pH1	nombre	5	valeur du pH pour le premier point de tangence
pHstyle	suite de paramètres	redbold	style du tracé de pH = f(v _B)
dpHstyle	suite de paramètres	bluenormal	style du tracé de la dérivée du pH par rapport à v _B
tangentesstyle	suite de paramètres	Darkgray	style du tracé des tangentes

```
\newsstyle{redbold}{linecolor=red,linewidth=1.5\pslinewidth}
\newsstyle{bluenormal}{linecolor=blue}
\newsstyle{DarkGray}{linecolor=darkgray}
```

2.2 Dosage d'une base forte par un acide fort

2.2.1 La commande

```
\dosageBA[options]
```

2.2.2 Les paramètres

Ils sont identiques à ceux du dosage d'un acide fort par une base forte, on précisera la valeur de VB au départ.

Option	Type	Défaut	Description
VB	nombre	10	volume de base en mL
CA	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L ⁻¹
CB	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L ⁻¹

2.3 Dosage d'un monoacide faible par une base forte

2.3.1 La commande

```
\dosageAfBF[options]
```

2.3.2 Les paramètres

Identiques aux précédents, il faut préciser le pK_A de l'acide.

Option	Type	Défaut	Description
VA	nombre	10	volume d'acide en mL
CA	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L ⁻¹
CB	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L ⁻¹
pKA	nombre	4.75	pK _A de l'acide faible

2.4 Dosage d'une monobase faible par un acide fort

2.4.1 La commande

```
\dosageBfAF[options]
```

2.4.2 Les paramètres

Identiques aux précédents, on donne le volume de base dosé et pK_B correspondant.

Option	Type	Défaut	Description
VB	nombre	10	volume d'acide en mL
CA	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L ⁻¹
CB	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L ⁻¹
pKB	nombre	4.75	pK _A de l'acide faible

2.5 Dosage d'un triacide par une base forte

2.5.1 La commande

```
\dosagetriacide[options]
```

2.5.2 Les paramètres

Identiques aux précédents, on précisera le volume d'acide dosé et les pK_A des différentes acidités.

Option	Type	Défaut	Description
VA	nombre	10	volume d'acide en mL
CA	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L^{-1}
CB	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L^{-1}
pKA1	nombre	2.1	pK_{A1}
pKA2	nombre	7.2	pK_{A2}
pKA3	nombre	12	pK_{A3}

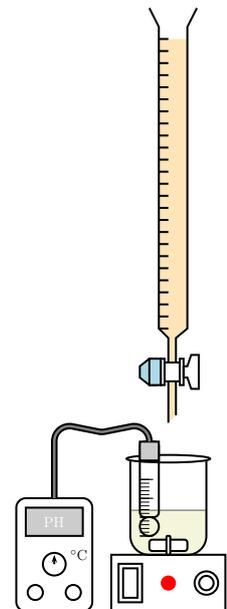
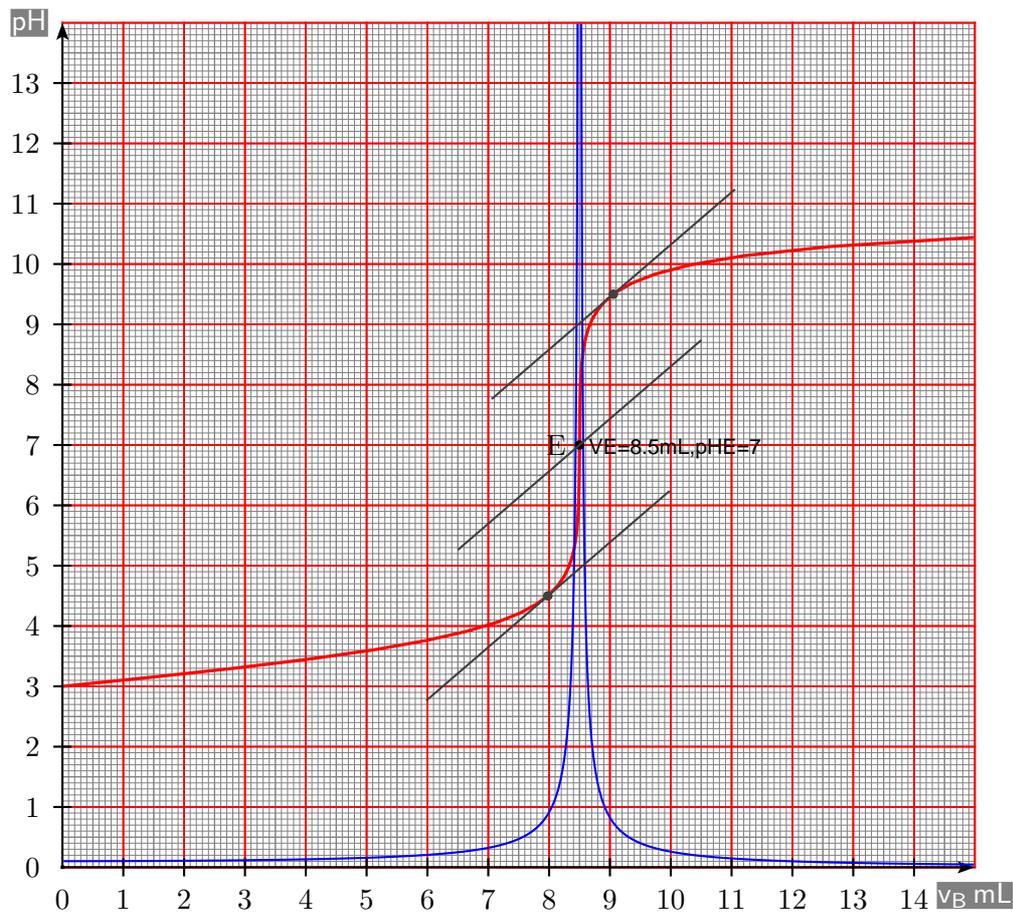
3 Les exemples

3.1 Dosage d'un acide fort concentration molaire C_A , de volume V_A par une base forte de concentration C_B

On trace $\text{pH} = f(V_B)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_B} = g(V_B)$. $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$V_B = V_A \frac{C_A + \frac{K_e}{x} - x}{C_B + x - \frac{K_e}{x}}$$

```
\dosageAB[CA=0.0001,CB=0.0001,VA=8.5,unit=0.8,tangent=true,pH1=4.5]
```



À l'équivalence :

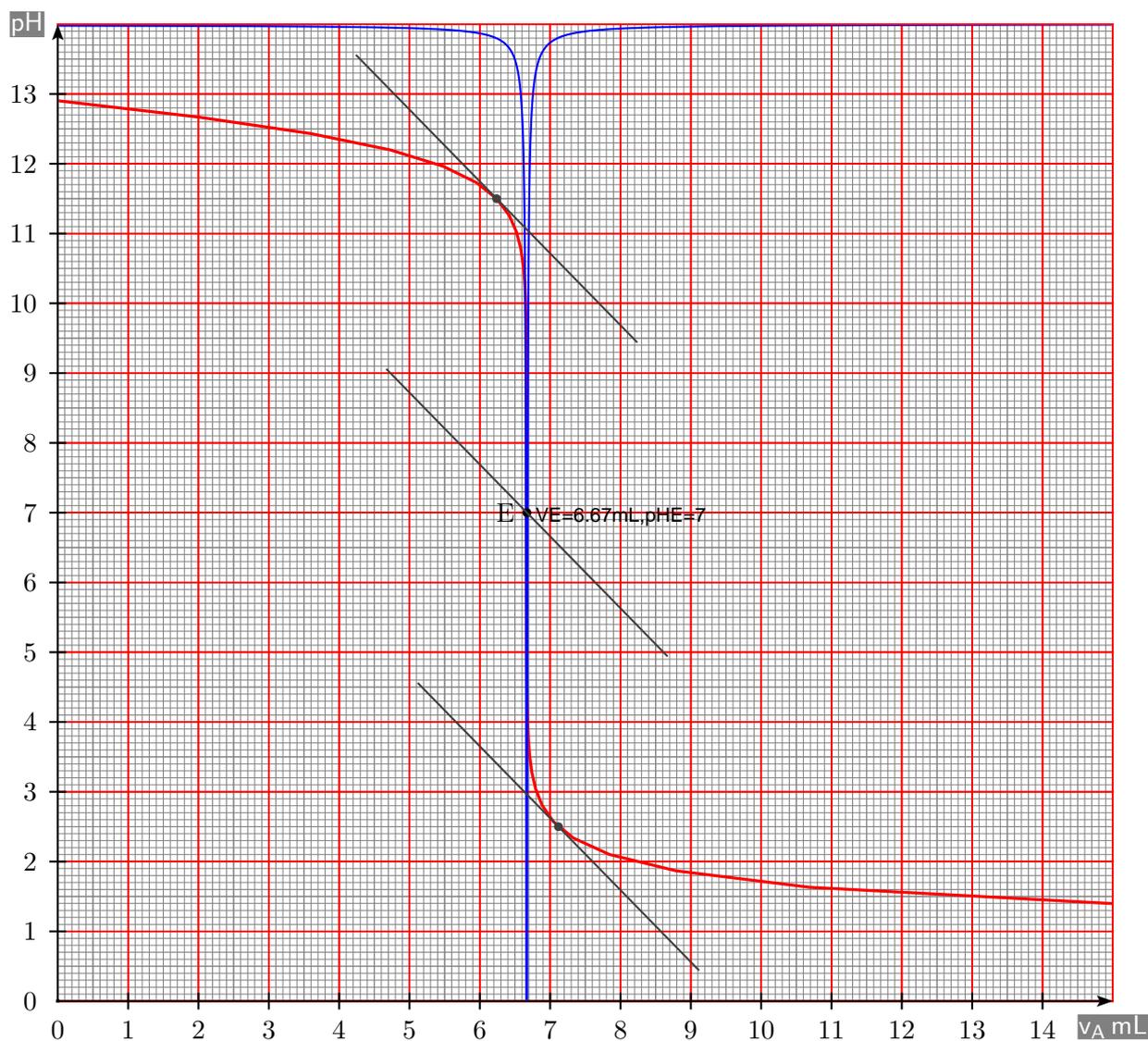
$$V_B = \frac{C_A V_A}{C_B} ; \quad \text{pH} = 7$$

3.2 Dosage d'une base forte de concentration C_B , de volume V_B par un acide fort concentration molaire C_A

On trace $\text{pH} = f(V_A)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_A} = g(V_A)$.

$$V_A = V_B \frac{\frac{K_e}{x} - x - C_B}{x - \frac{K_e}{x} - C_A}$$

```
\dosageBA[dpHunit=0.2,CA=0.12,CB=0.08,pH1=11.5]
```



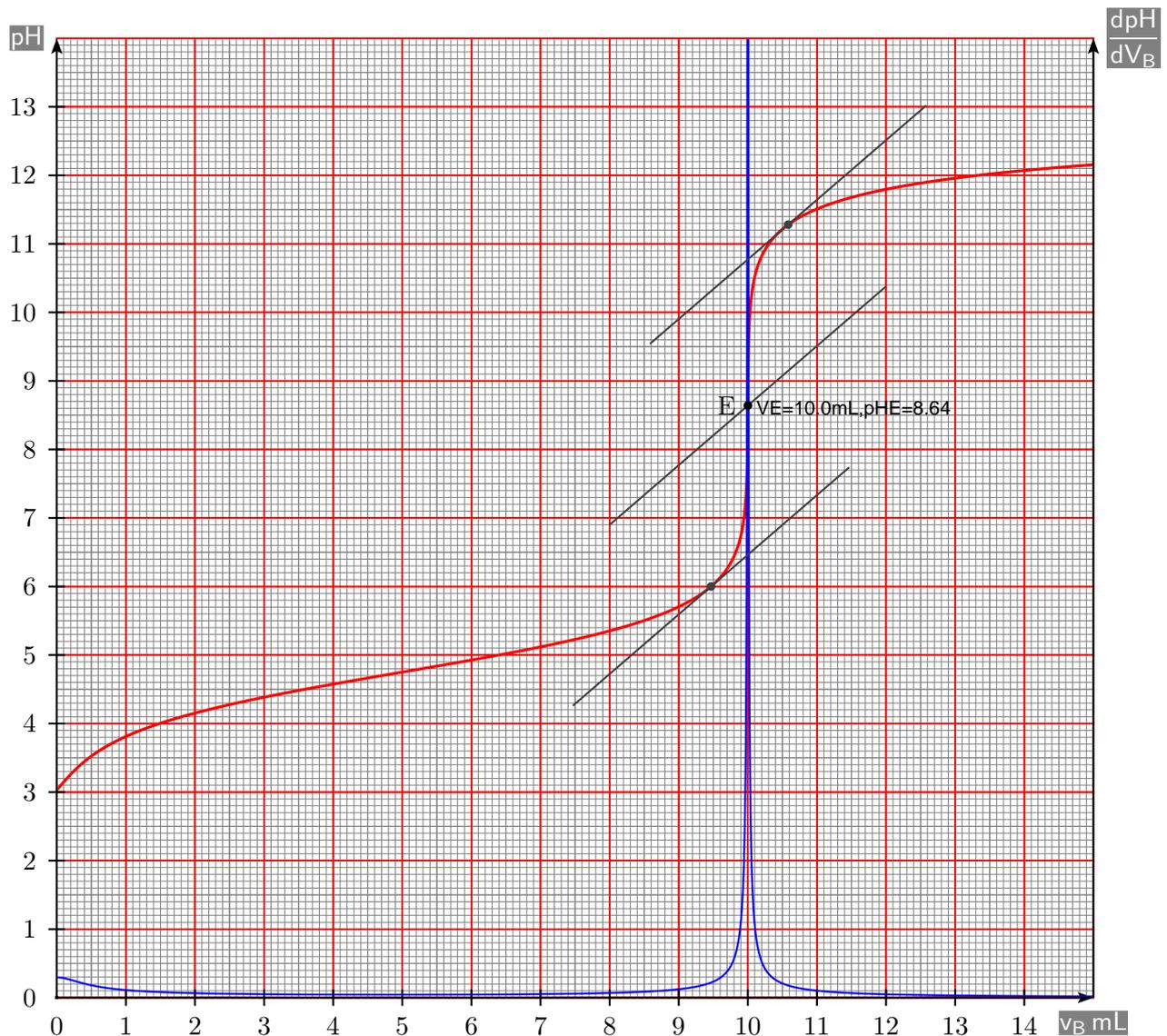
À l'équivalence :

$$V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} \quad ; \quad \text{pH} = 7$$

3.3 Dosage d'un acide faible concentration molaire C_A , de volume V_A , dont on donne le pK_A par une base forte de concentration C_B , avec $x = [H_3O^+]$

$$V_B = V_A \frac{\frac{C_A}{\frac{x}{K_A} + 1} + \frac{K_e}{x} - x}{C_B + x - \frac{K_e}{x}}$$

\dosageAfBF[pKA=4.75,VA=20,CB=0.1,CA=0.05,dpHunit=0.25,pH1=6,tangentes=true]



À l'équivalence :

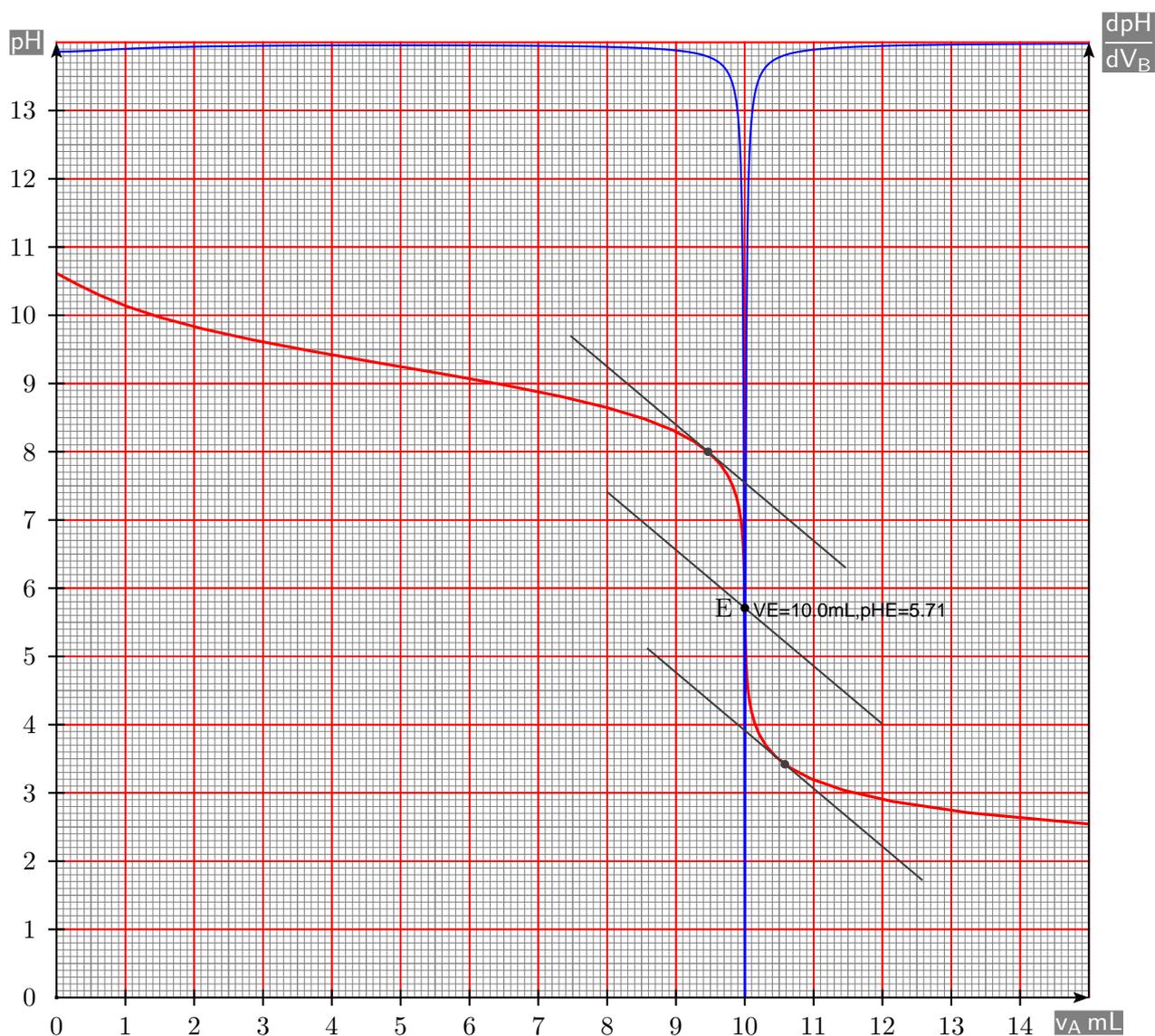
$$V_B = \frac{C_A V_A}{C_B} \quad ; \quad pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_A C_B}{C_A + C_B} \right)$$

3.4 Dosage d'une base faible concentration molaire C_B , de volume V_B , dont on donne le pK_B par un acide fort de concentration C_A

$$V_A = V_B \frac{\frac{C_A}{1 + \frac{K_e}{xK_B}} - \frac{K_e}{x} + x}{C_A + \frac{K_e}{x} - x}$$

\dosageBfAF[pKB=4.75,VB=20,CB=0.01,CA=0.02,tangent=true,pH1=8]%

Courbe de variation du pH-ammoniac/acide chlorhydrique

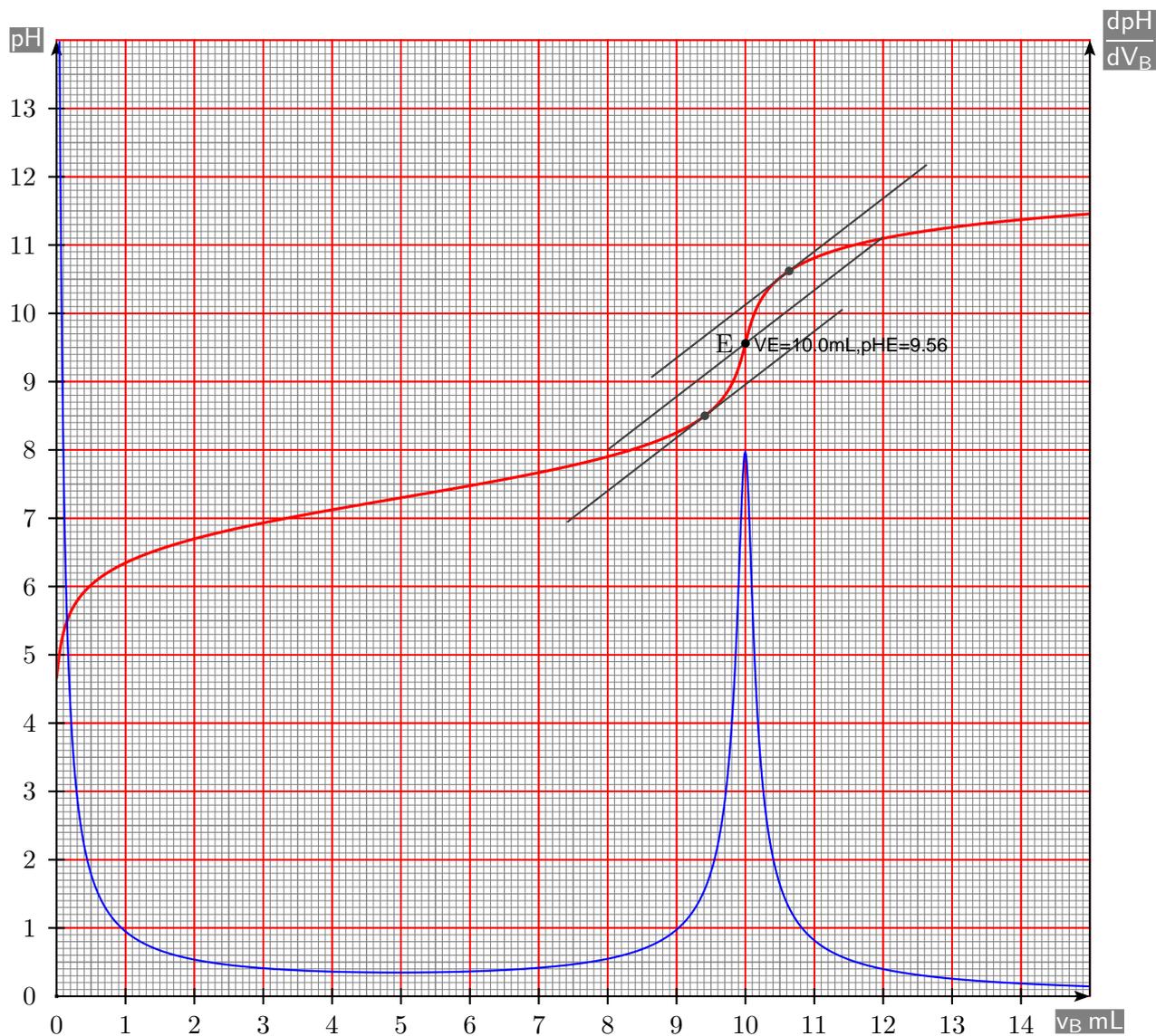


À l'équivalence :

$$V_A = \frac{C_B V_B}{C_A} ; \quad pH = 7 - \frac{1}{2} pK_B - \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_A C_B}{C_A + C_B} \right)$$

3.5 Un autre exemple de dosage d'un acide faible par une base forte

```
\dosageAfBF[pKA=7.3,VA=20,CB=0.02,CA=0.01,dpHunit=2,pH1=8.5,tangentes=true]
```

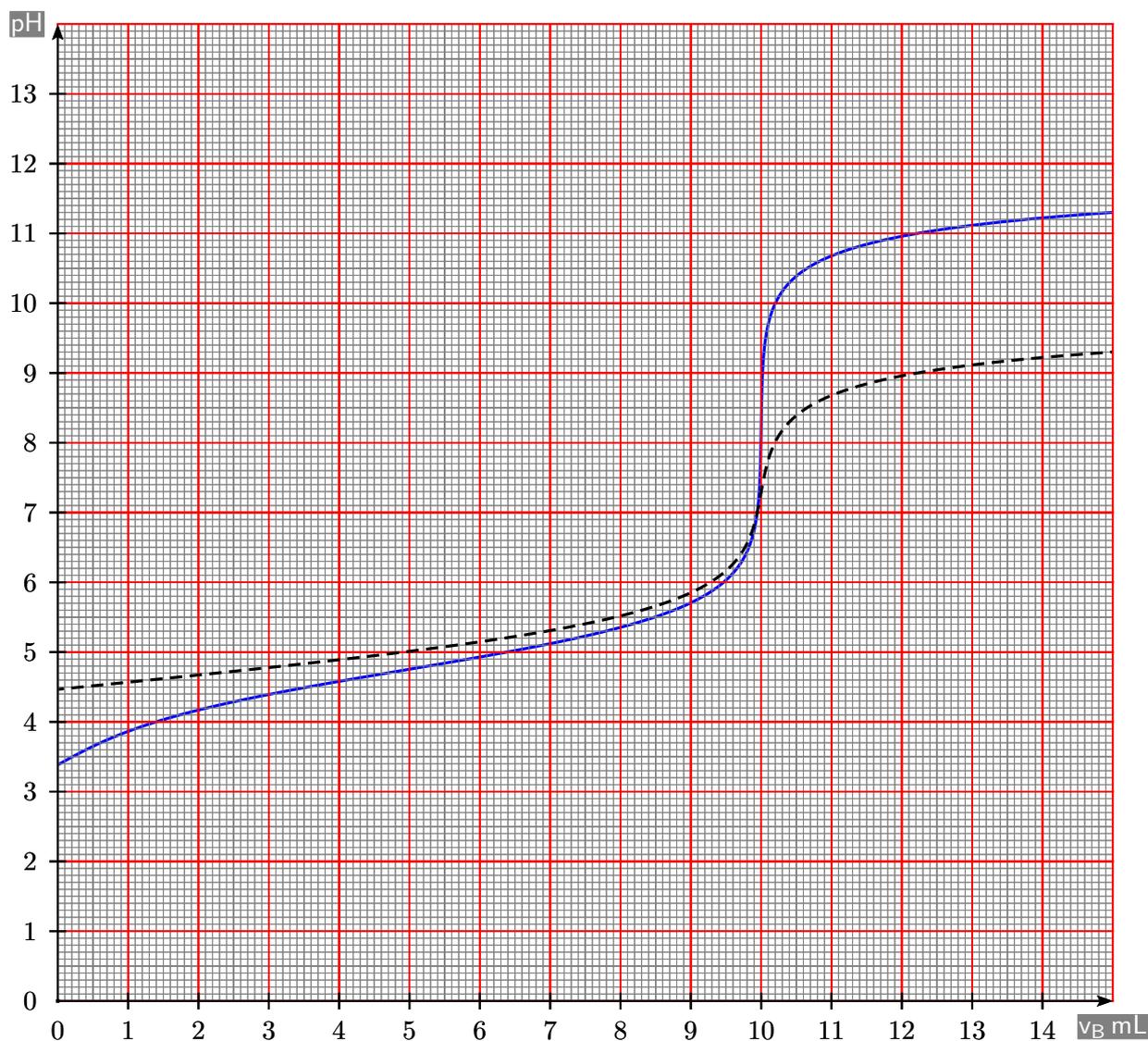


3.6 Superposer des courbes différentes

```

\newsstyle{grise}{linecolor=blue,linewidth=1.5\pslinewidth}
\newsstyle{Dashed}{linecolor=black,linewidth=1.5\pslinewidth,linestyle=dashed}
\begin{pspicture}(\textwidth,10)
\rput[1](0,0){%
\psset{pHstyle=grise,dpH=false,Equivalence=false,tangentes=false}%
\dosageAfBF[pKA=4.75,VA=10,CB=0.01,CA=0.01]}
\rput[1](0,0){\psset{pHstyle=Dashed}
\dosageAfBF[pKA=4.75,VA=10,CB=0.0001,CA=0.0001]}
\end{pspicture}

```

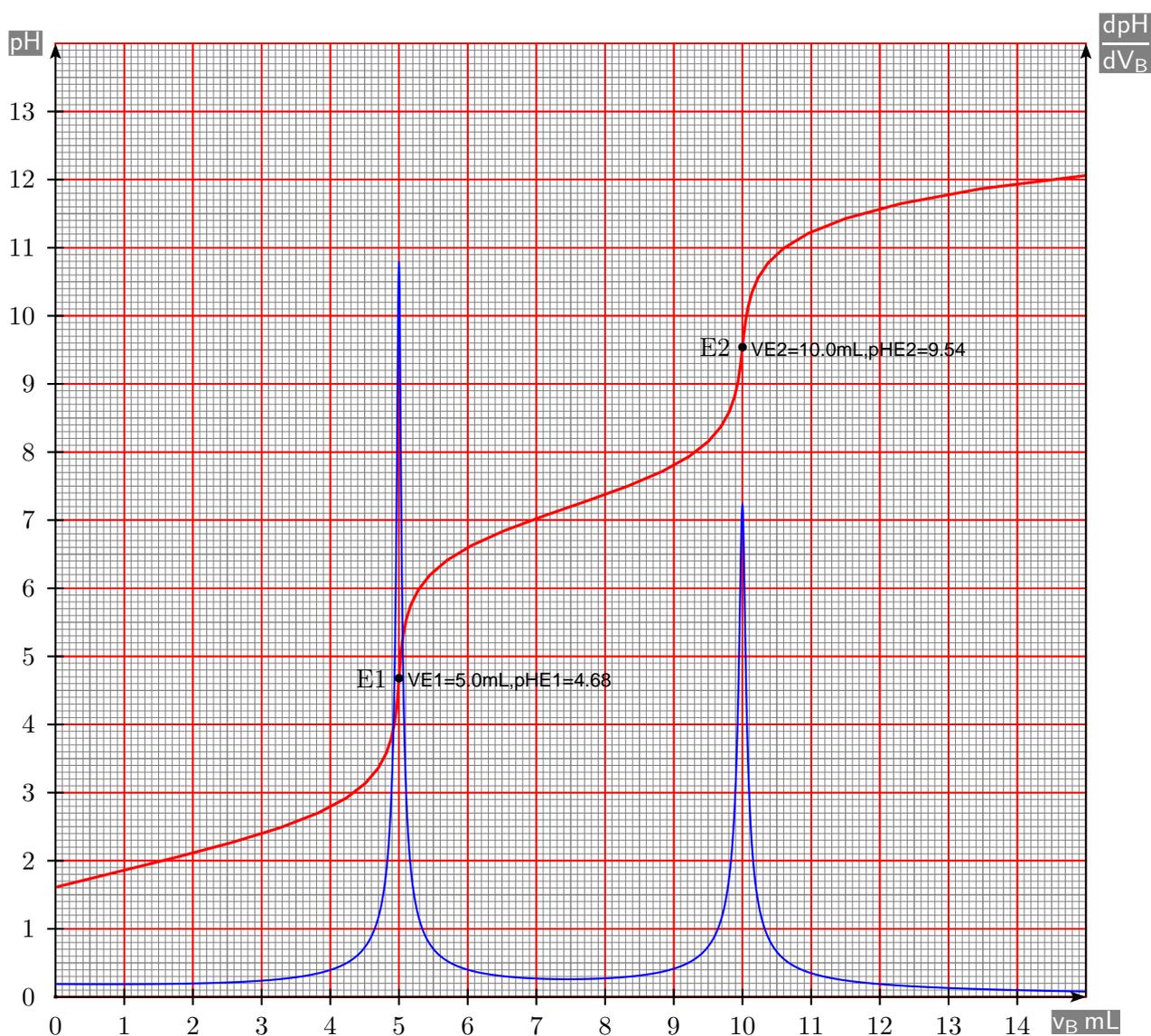


3.7 Dosage d'un triacide AH_3 , de concentration molaire C_A , de volume V_A , dont les constantes d'acidité sont K_{A1} , K_{A2} et K_{A3} , par une base forte B , de concentration C_B

$$V_B = V_A \frac{C_A \left(\frac{x}{K_{A1}} + 1 + \frac{K_{A2}}{x} + \frac{K_{A2}K_{A3}}{x^2} \right) + \frac{K_e}{x} - x}{x - \frac{K_e}{x} + C_B}$$

```
\dosagetriacide[VA=5,dpHunit=0.75]
```

Dosage de l'acide phosphorique par la soude



4 Changer le papier millimétré

On peut redéfinir le papier millimétré initialement défini par :

```
\newcommand\grille{%
  \psset{gridwidth=0.8\pslinewidth}
  \psgrid[gridlabels=0,subgriddiv=10,
    subgridwidth=0.1\pslinewidth,
    subgridcolor=gray,gridcolor=red](15,14)%
  \psgrid[gridlabels=0,subgriddiv=2,
    subgridwidth=0.4\pslinewidth,
    subgridcolor=gray,gridcolor=red](15,14)%
  \psset{arrowscale=1.5,arrowinset=0.2}%
  \uput[0](0,14){\cadre{\textsf{pH}}}%
  \psaxes{->}(15,14)}
```

En écrivant, par exemple :

```
\renewcommand\grille{%
  \psgrid[subgridwidth=0.2\pslinewidth,gridlabels=0pt](15,14)%
  \psset{arrowscale=1.5,arrowinset=0.2}%
  \uput[1](0,14){\cadregris{\textsf{pH}}}%
  \psaxes{->}(15,14)}
```

\dosageBfAF[pKB=5.2,VB=20,CB=0.01,CA=0.02,dpHunit=0.25,tangentes=true,pH1=7.5]%

