

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 BUP<sup>1</sup>

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

```
\newpsstyle{redbold}{linecolor=red,linewidth=1.5\pslinewidth}
\newpsstyle{bluenormal}{linecolor=blue}
\newpsstyle{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
<b>VB</b>	nombre	10	volume de base en mL
<b>CA</b>	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L <sup>-1</sup>
<b>CB</b>	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L <sup>-1</sup>

## 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<sub>A</sub> de l'acide.

Option	Type	Défaut	Description
<b>VA</b>	nombre	10	volume d'acide en mL
<b>CA</b>	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L <sup>-1</sup>
<b>CB</b>	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L <sup>-1</sup>
<b>pKA</b>	nombre	4.75	pK <sub>A</sub> 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<sub>B</sub> correspondant.

Option	Type	Défaut	Description
<b>VB</b>	nombre	10	volume d'acide en mL
<b>CA</b>	nombre	0.1	concentration de la solution acide en mol.L <sup>-1</sup>
<b>CB</b>	nombre	0.1	concentration de la solution basique en mol.L <sup>-1</sup>
<b>pKB</b>	nombre	4.75	pK <sub>A</sub> 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
<b>VA</b>	nombre	10	volume d'acide en mL
<b>CA</b>	nombre	0.1	concentration de la solution acide en $\text{mol.L}^{-1}$
<b>CB</b>	nombre	0.1	concentration de la solution basique en $\text{mol.L}^{-1}$
<b>pKA1</b>	nombre	2.1	$pK_{A1}$
<b>pKA2</b>	nombre	7.2	$pK_{A2}$
<b>pKA3</b>	nombre	12	$pK_{A3}$

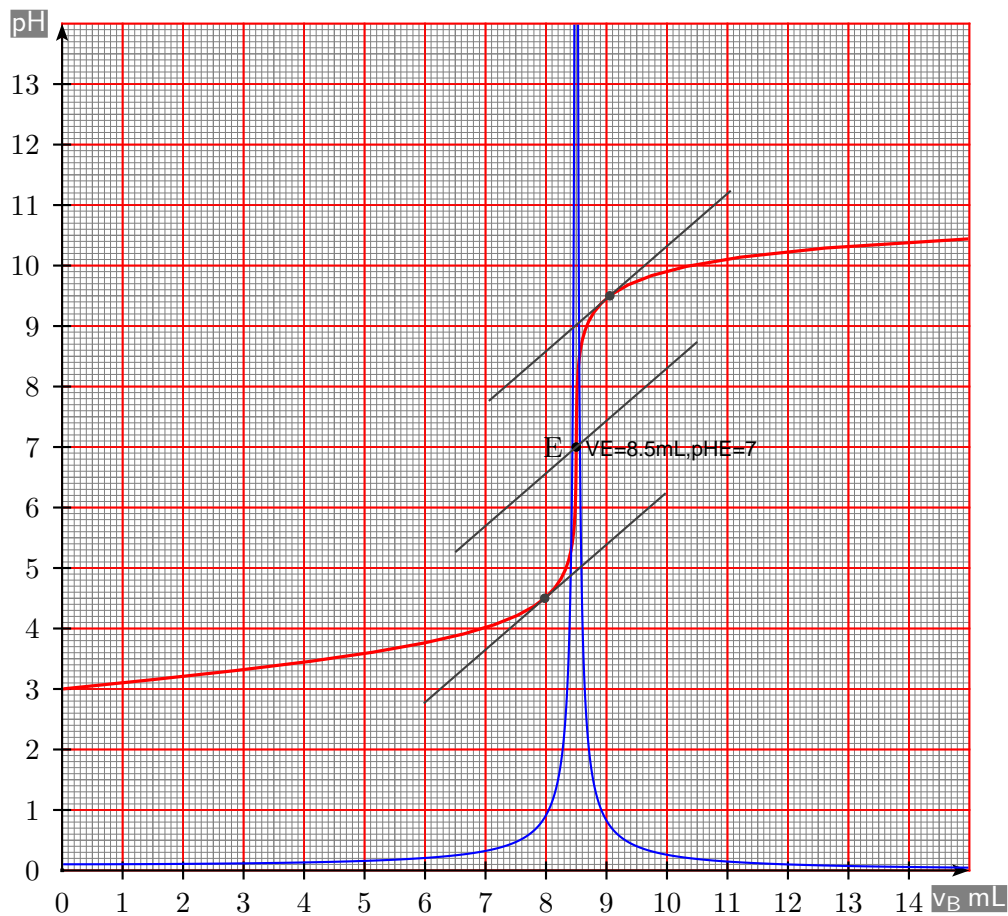
### 3 Les exemples

#### 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 :

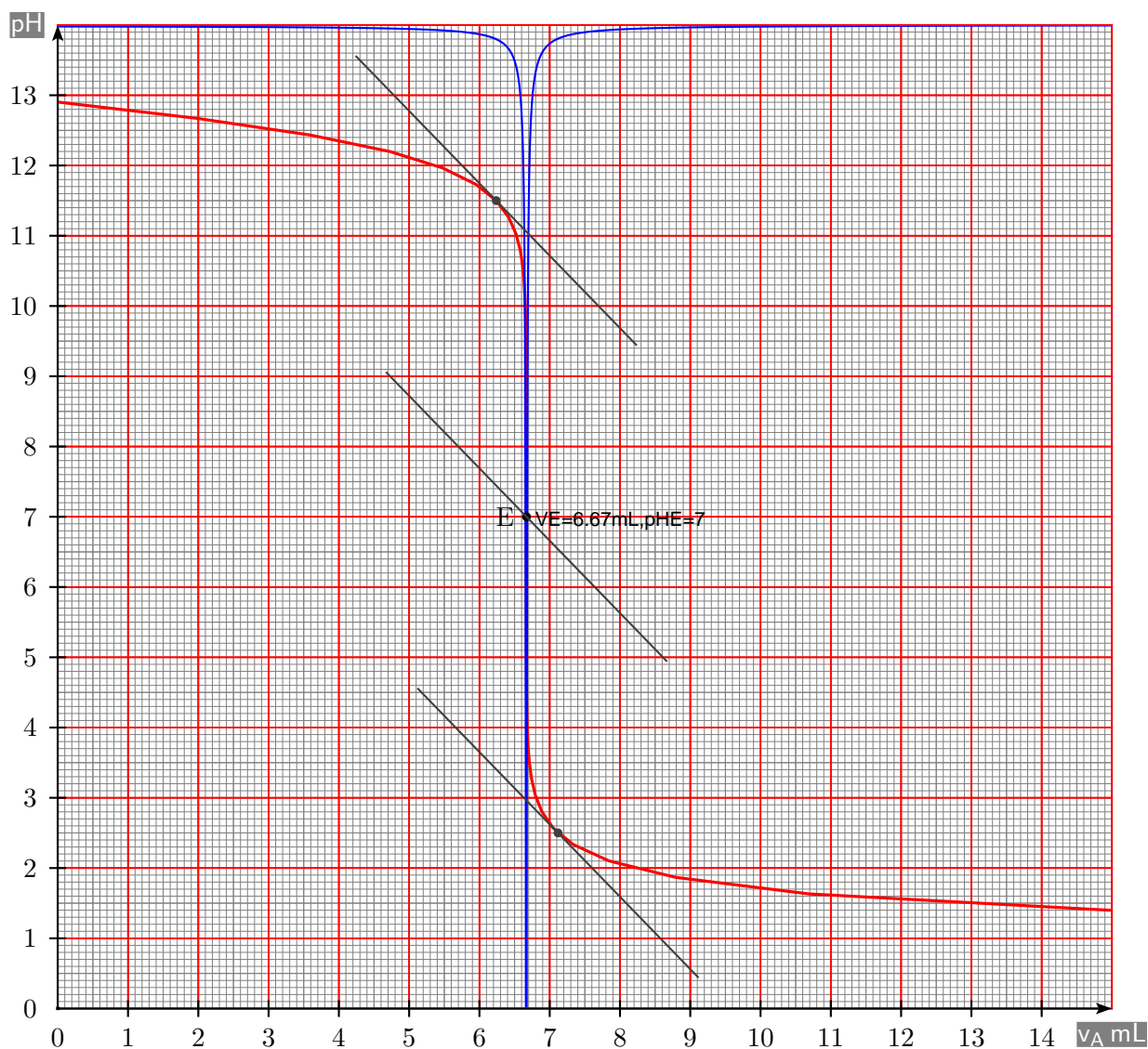
$$V_B = \frac{C_A V_A}{C_B} \quad ; \quad \text{pH} = 7$$

### 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]
```



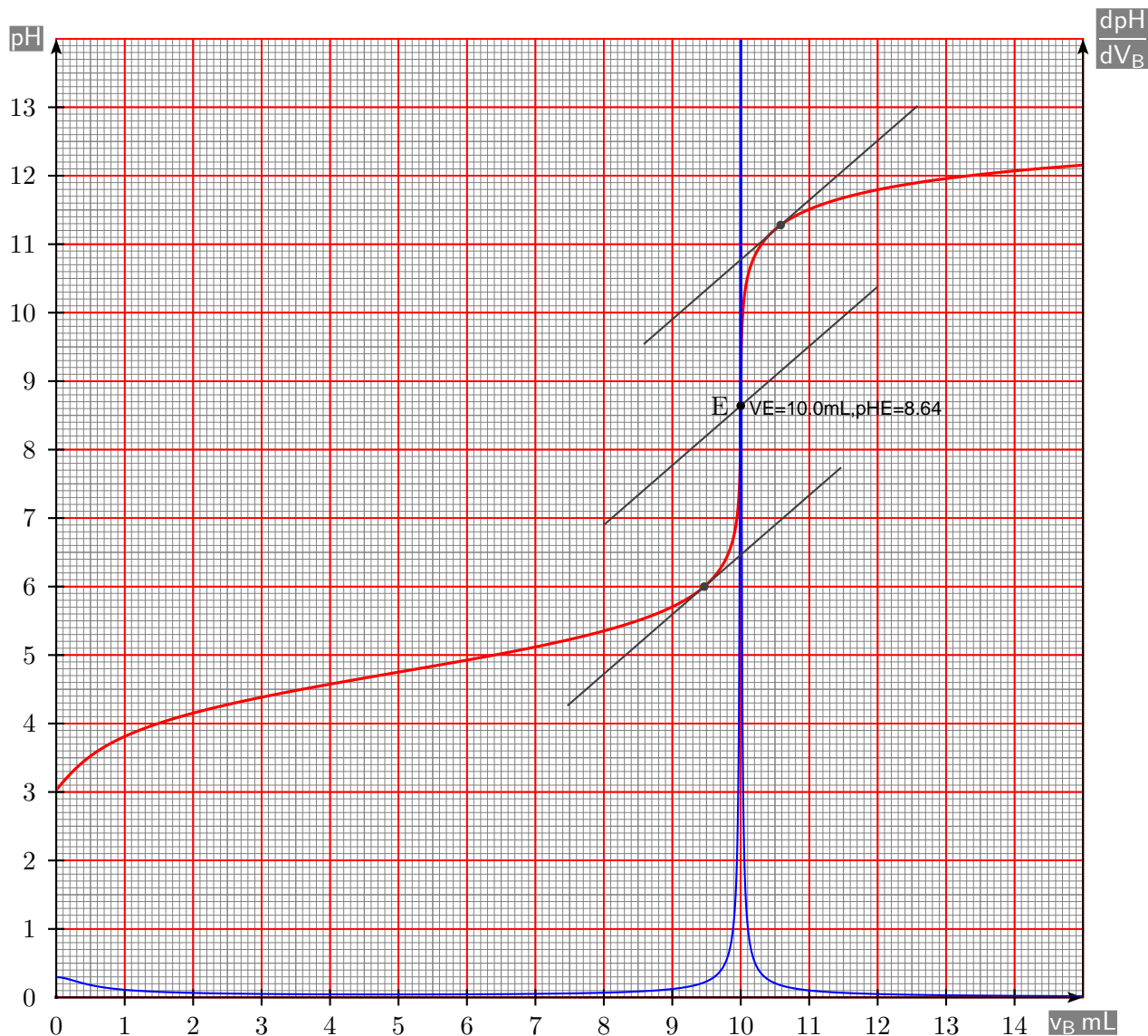
À l'équivalence :

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

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 :

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

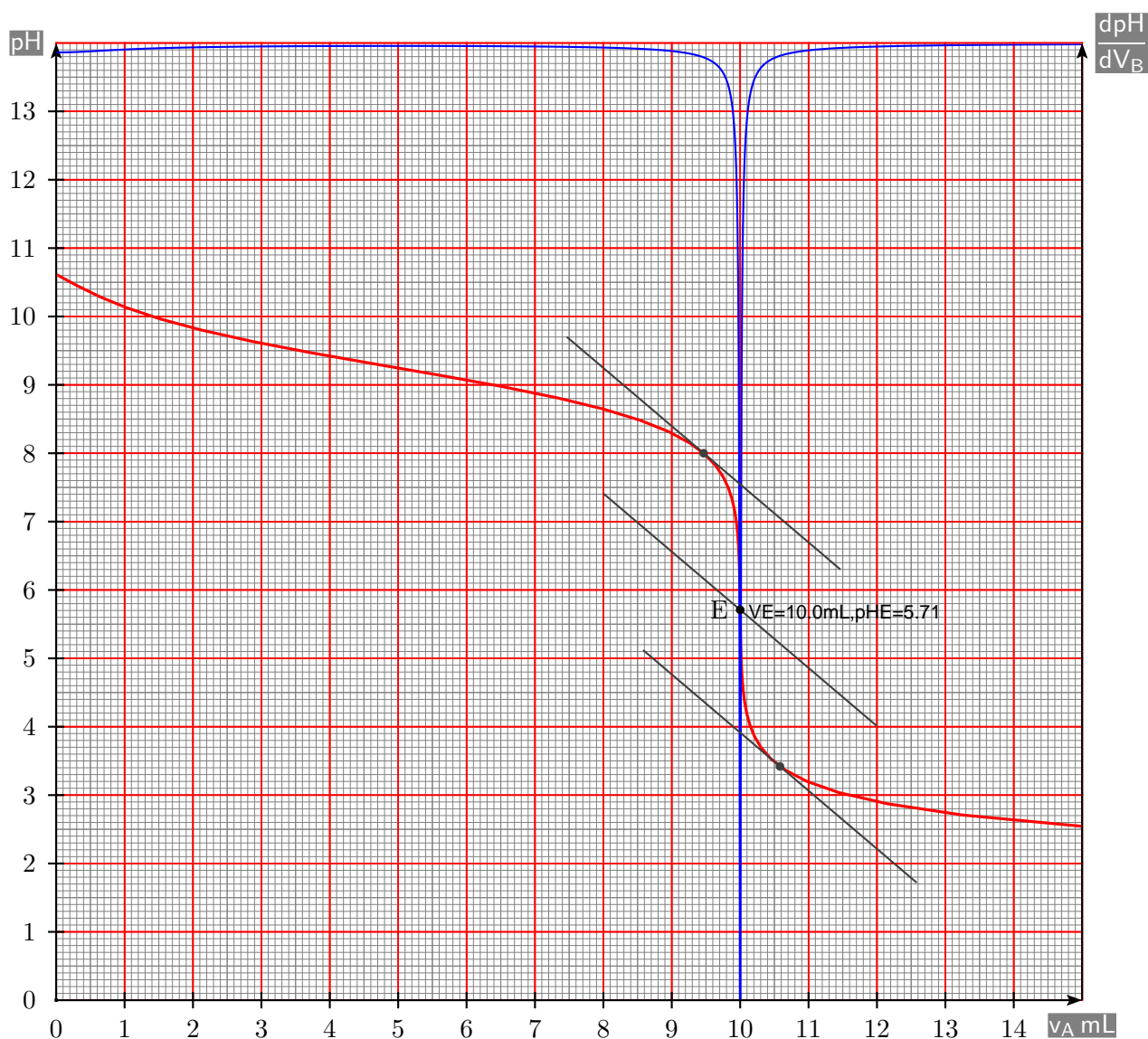


3.4 Dosage d'une base faible concentration molaire  $C_B$ , de volume  $V_B$ , dont on donne le  $pK_B$  par un acide fort de concentration  $C_A$

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

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

Courbe de variation du pH-ammoniac/acide chlorhydrique

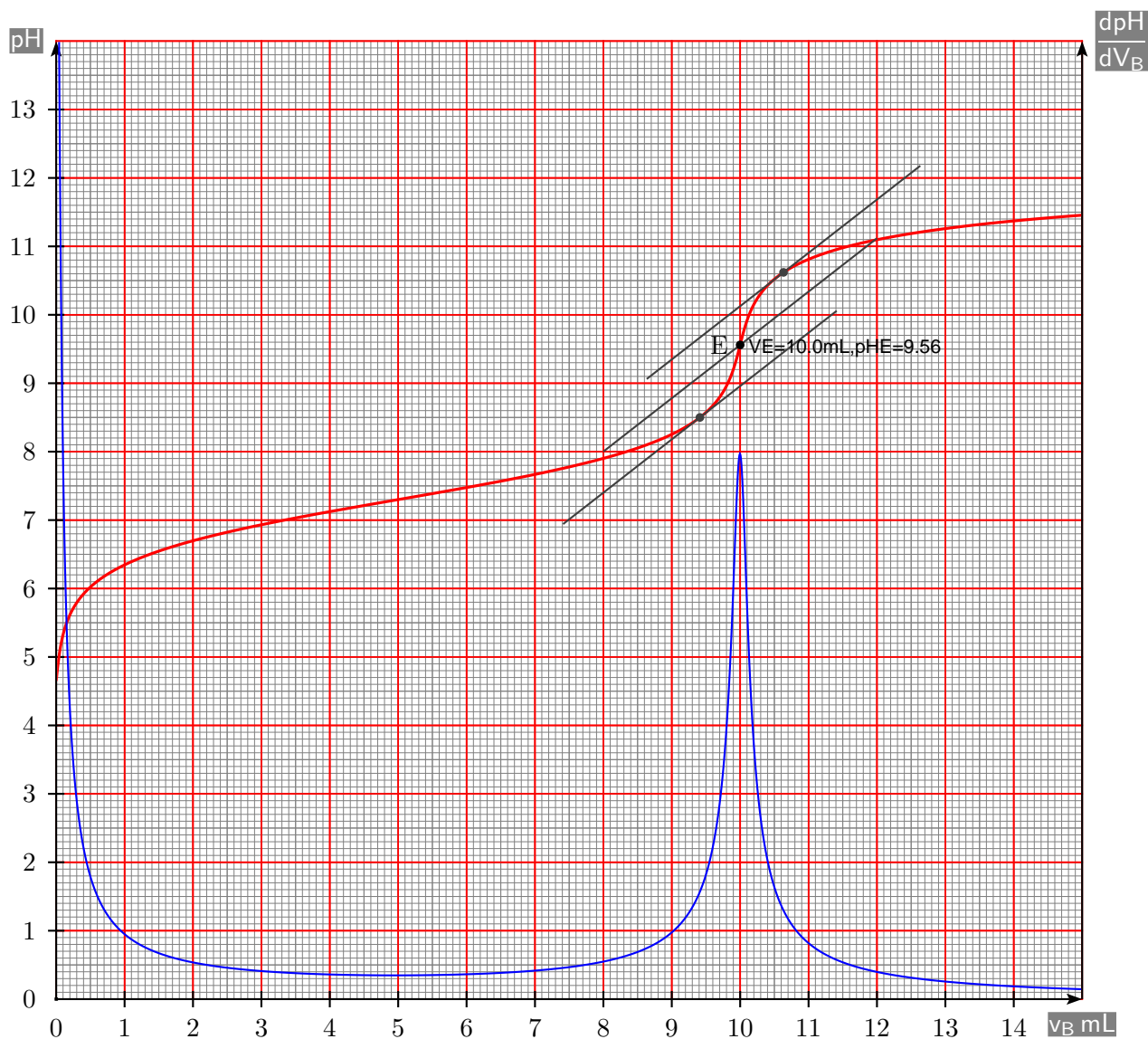


À l'équivalence :

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

### 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]
```

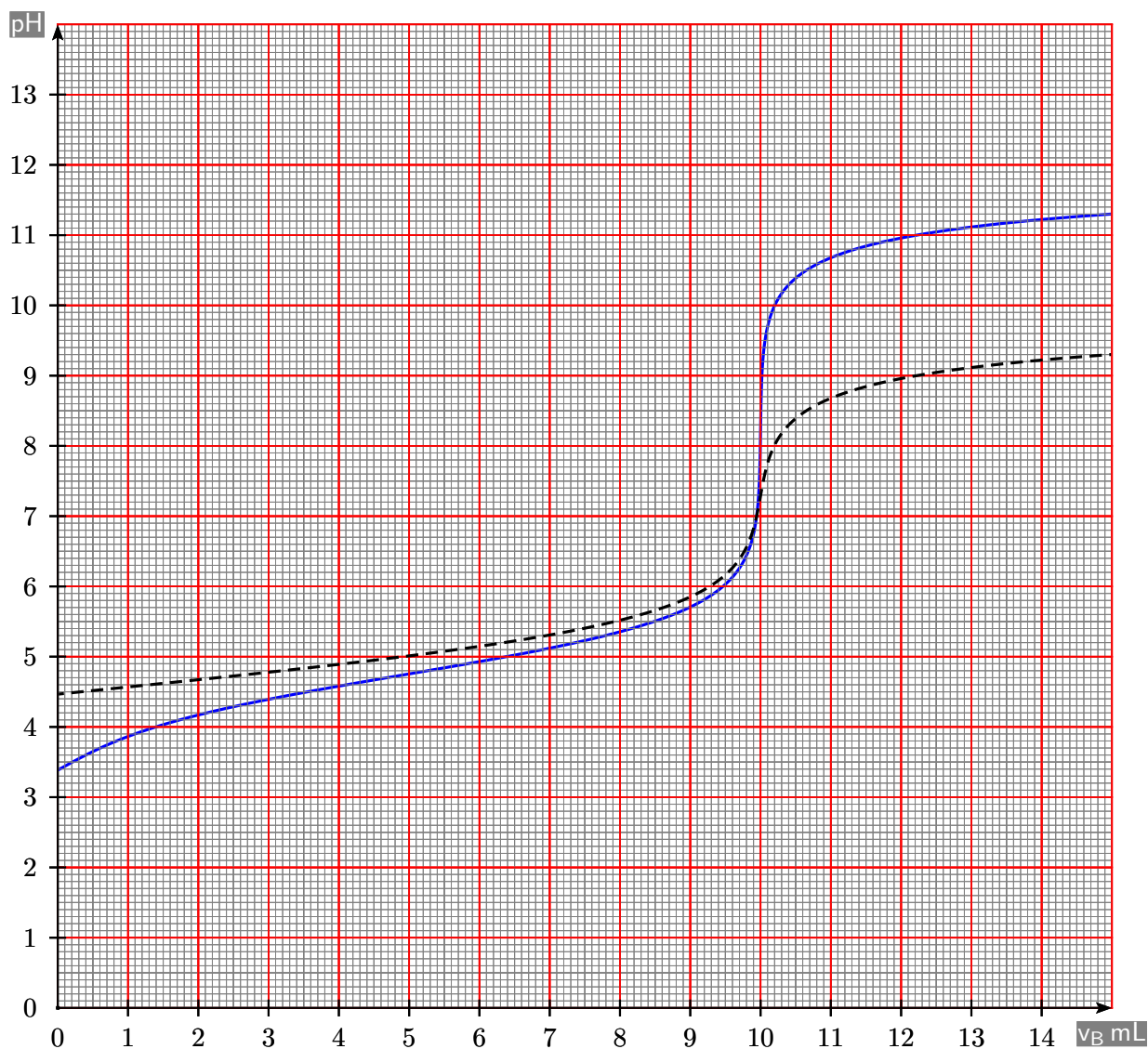


### 3.6 Superposer des courbes différentes

```

\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}

```

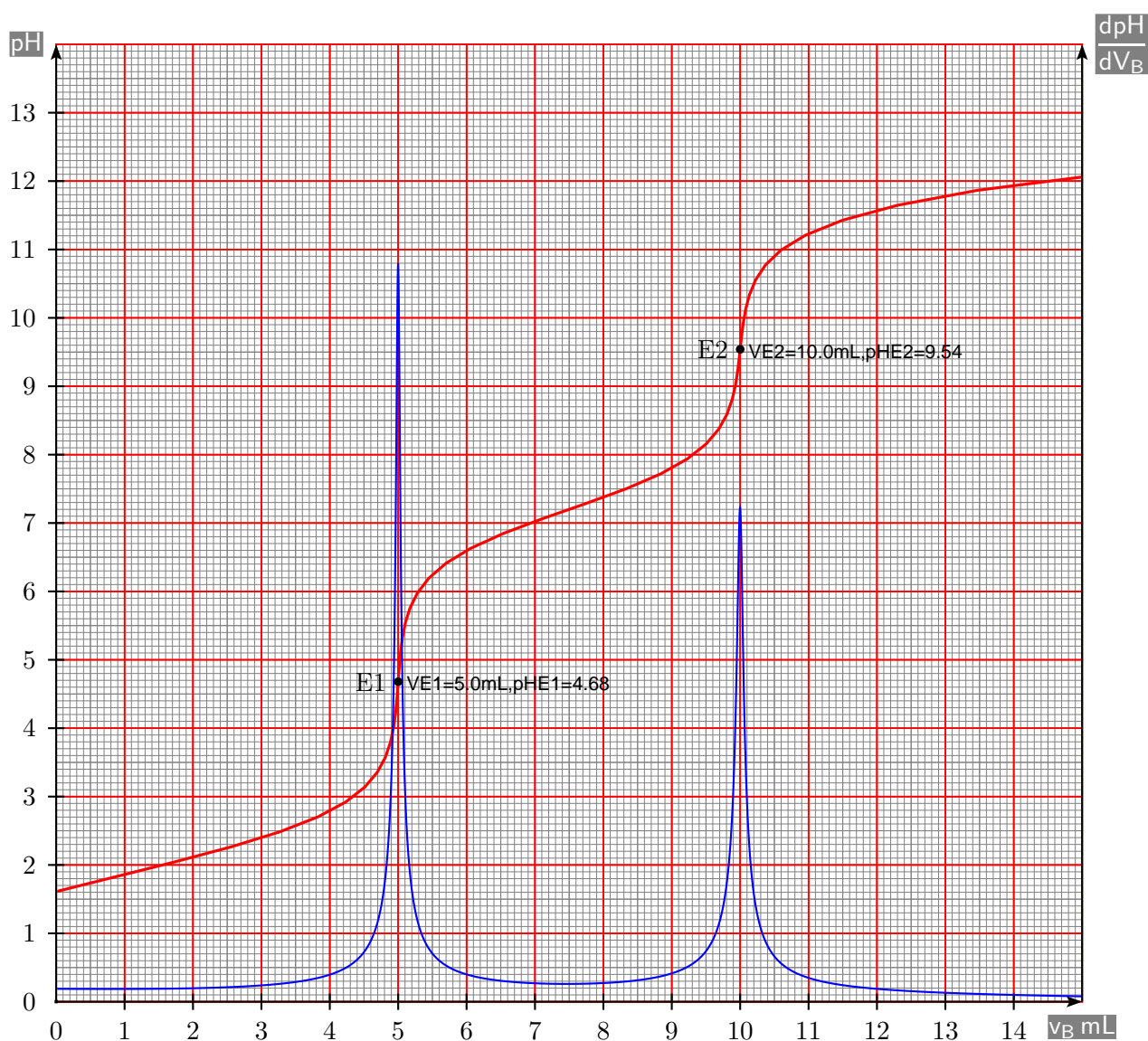


3.7 Dosage d'un triacide  $AH_3$ , de concentration molaire  $C_A$ , de volume  $V_A$ , dont les constantes d'acidité sont  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$  et  $K_{A3}$ , par une base forte  $B$ , de concentration  $C_B$

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

```
\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]%
```

