

●○○ Exercice 5 ♣ Courbe de dosage d'un diacide faible par une base forte (25 min.)

On cherche à tracer la courbe de dosage d'un diacide faible par de la soude NaOH (base forte). On dispose initialement dans un becher d'un volume  $V_a = 10 \text{ mL}$  de diacide à la concentration  $c_a = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et on ajoute grâce à une burette un volume  $V_b$  de base à la concentration  $c_b = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour une valeur de  $V_b$  donnée, le but est de déterminer le pH à l'équilibre.

Les trois constantes d'équilibre qui interviennent sont :

$$\begin{cases} K_{A1} &= \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]c^o} \\ K_{A2} &= \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]c^o} \\ K_e &= \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{c^{o2}} \end{cases}$$

avec  $c^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration standard.

L'équation de conservation de la matière permet d'écrire :

$$[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} = c_1,$$

ce qui donne, en notant  $x = [\text{H}^+]$  :

$$\begin{cases} [\text{HA}^-] \left( 1 + \frac{K_{A1}c^o}{x} + \frac{K_{A1}K_{A2}c^{o2}}{x^2} \right) \cdot \frac{x}{K_{A2}} = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} \\ [\text{A}^{2-}] \left( \frac{x^2}{K_{A1}K_{A2}c^{o2}} + \frac{x}{K_{A2}c^o} + 1 \right) = \frac{c_a V_a}{V_a + V_b} \end{cases}$$

On utilise en dernier lieu l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HO}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

On trouve alors, en notant  $c_2 = \frac{c_b V_b}{V_a + V_b}$  :

$$x^4 + x^3(K_{A1} + c_2) + x^2(K_{A1}K_{A2} + c_2K_{A1} - K_e - c_1K_{A1}) + x(c_2K_{A1}K_{A2} - K_eK_{A1} - 2c_1K_{A1}K_{A2}) - K_eK_{A1}K_{A2} = 0.$$

- 1) Écrire la fonction poly(pH, Vb) qui calcule la valeur du polynôme précédent en prenant  $K_e = 10^{-14}$  pour  $x = 10^{-\text{pH}}$ .  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$ ,  $c_a$ ,  $c_b$ ,  $V_a$  sont des variables globales.
- 2) En utilisant l'algorithme de dichotomie vu en cours, écrire une fonction pH(Vb, epsilon) qui calcule la valeur du pH telle que  $x = 10^{-\text{pH}}$  soit une racine du polynôme précédent à epsilon près.
- 3) Tracer les courbes obtenues pour les diacides suivants lorsque  $V_b$  varie de 0 à 25 mL :
  - le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{p}K_{A1} = 7$  et  $\text{p}K_{A2} = 13$  ;
  - l'acide maléique  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  :  $\text{p}K_{A1} = 1,83$  et  $\text{p}K_{A2} = 6,59$  ;
  - l'acide tartrique  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  :  $\text{p}K_{A1} = 3,04$  et  $\text{p}K_{A2} = 4,37$ .

On rappelle que  $K_{A1} = 10^{-\text{p}K_{A1}}$  et  $K_{A2} = 10^{-\text{p}K_{A2}}$ .