

IV Résolution numérique. Méthode de dichotomie.

1. Exemple

On considère l'équilibre chimique suivant à 25°C : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})} = \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{NH}_3_{(\text{aq})}$
 A 25°C, la constante de cet équilibre vaut $K^\circ = 10^{-7,2}$.

On suppose qu'à l'état initial, on a les concentrations suivantes :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_0 = [\text{Ag}^+]_0 = C_0 \text{ et } [\text{NH}_3]_0 = \frac{C_0}{10}$$

On veut déterminer le taux d'avancement x de la réaction à l'équilibre, pour différentes valeurs de C_0 .

	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{NH}_3_{(\text{aq})}$
Etat initial	C_0		$C_0 \quad \frac{C_0}{10}$
Equilibre final	$C_0(1-x)$		$C_0(1+x) \quad C_0(2x + \frac{1}{10})$

bilan en concentration

EF

$$C_0 - y = C_0(1-y) \quad C_0 + y = C_0(1+y) \quad \frac{C_0}{10} + 2y = C_0 \left(\frac{2y}{C_0} + \frac{1}{10} \right)$$

y avancement de la réaction en concentration

$$C_0(1-x) = C_0 \left(1 - \frac{y}{C_0} \right)$$

Par identification $x = \frac{y}{C_0}$

\nearrow sans U \nearrow mod.L⁻¹
 \nwarrow mod.L⁻¹

$$Q = \frac{(a_{\text{Ag}^+}) \times (a_{\text{NH}_3})^2}{a_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}}$$

Soluté, $a_{\text{soluté}} = \frac{[\text{soluté}]}{C^\circ}$

$$C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_{\text{EF}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \times (C^\circ)^2}$$

$$Q_{\text{EF}} = \frac{C_0(1+x) C_0^2 (2x + \frac{1}{10})^2}{C_0(1-x) (C^\circ)^2} \quad \text{avec } (C^\circ)^2 = (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$$

$$Q_{\text{EF}} = \frac{C_0^2 (1+x) (2x + \frac{1}{10})^2}{(1-x)}$$

A l'éq $Q_{\text{EF}} = K^\circ$

$$\Rightarrow \text{trouver } x \text{ tq } Q_{\text{EF}} - K^\circ = 0$$

Réact totale sens(1) $x_{\text{max}} = 1$ ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est limitant)

Réact totale sens(2) (inverse) $x = -1$ Ag^+ limitant
 $2x + \frac{1}{10} = 0 \Rightarrow x = -\frac{1}{20}$ NH_3 limitant

$$\Rightarrow x_{\text{min}} = -\frac{1}{20} = -0,05$$

$-0,05 \leq x \leq 1$ à l'équilibre final

! on exclut $x = 1$ qui annule le dénominateur de Q_{EF}

$$Q_{\text{EF}} = 0 \text{ pour } x = -0,05$$

\Rightarrow on résout pour $-0,05 < x < 1$

Toutes les concentrations étant positives, il apparaît que $-0,05 \leq x < 1$ x étant sans unité.

Le quotient de réaction Q_r vaut : $Q_r = \frac{C_0^2(1+x)(2x+\frac{1}{10})^2}{(1-x)}$.

On rappelle que dans l'état d'équilibre final, $Q_r = K^\circ$. On prendra $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

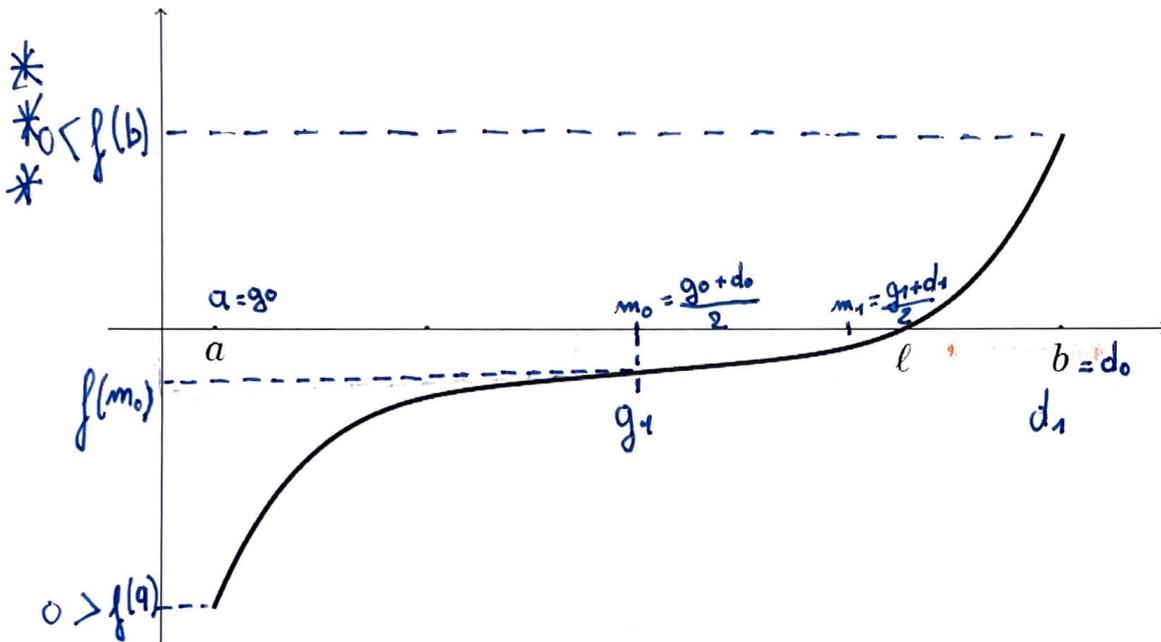
L'équation à résoudre pour déterminer x à l'équilibre apparaît alors comme une équation du troisième degré. Une résolution numérique peut s'avérer utile.

Pour cela, on définit $f(x) = Q_r(x) - K^\circ$ et on cherchera à résoudre $f(x) = 0$.

2. Méthode de dichotomie

On considère une fonction f , continue sur $[a, b]$, où $f(a)$ et $f(b)$ sont de signes opposés. Le théorème mathématique des valeurs intermédiaires assure que f possède au moins un zéro ℓ entre a et b .

Prenons le cas $f(a) < 0$ et $f(b) > 0$, et posons $g_0 = a$ et $d_0 = b$.



Rq: En pratique, on n'a pas forcément $f(a) < 0$ et $f(b) > 0$

On calcule $f(m) \times f(g)$

Si $f(m) \times f(g) < 0$
(ne sont pas du même signe), on se place sur $[g; m]$

càd $d = m$

Si $f(m) \times f(g) > 0$
(cas du dessin) on se place sur $[m; d]$
càd $g = m$

On considère $m_0 = \frac{g_0 + d_0}{2}$ et on évalue $f(m_0)$:

- Si $f(m_0) \geq 0$, on va poursuivre la recherche d'un zéro dans l'intervalle $[g_0, m_0]$. On pose donc $g_1 = g_0$ et $d_1 = m_0$.

- Sinon, la recherche doit se poursuivre dans l'intervalle $[m_0, d_0]$. On pose donc $g_1 = m_0$ et $d_1 = d_0$.

- On recommence alors en considérant $m_1 = \frac{g_1 + d_1}{2}$

- On continue tant que $d - g > 2\varepsilon$, ε (epsilon) étant la précision voulue sur ℓ .

3. Mise en oeuvre

On programme une fonction dichotomie d'arguments les réels a et b et une précision epsilon.

Cette fonction recherche une valeur approchée d'un passage par zéro de la fonction dans l'intervalle $[a, b]$. Elle renvoie la valeur approchée trouvée du taux d'avancement à l'équilibre, ainsi que le nombre d'itérations nécessaires pour l'atteindre. On prendra epsilon = 10^{-9} que l'on peut noter 1E-9 sous python.

On détermine une nouvelle valeur approchée du taux d'avancement à l'équilibre à l'aide de la fonction bisect de scipy.optimize.

```

1 # *****
2 # TM1. Obtention d'un état final en chimie
3 # *****
4
5 import matplotlib.pyplot as plt           # bibliothèques
6 import numpy as np
7 import scipy.optimize as spo #pour l'utilisation de bisect (partie 3)
8
9     méthode bisectionnelle python
10 ##1. approche graphique
11
12 C0 = 0.01#concentration initiale
13 K0 = 10**(-7.2) #valeur de la constante d'équilibre
14
15 def f(x):
16     """calcul f(x)"""
17     f = C0**2*(1+x)*(2*x+0.1)**2/(1-x)-K0
18     return(f)
19
20
21 les_f=[]
22 les_x = np.linspace(-0.05,0.999,100)#la fonction n'est pas définie en x=1
23     #prendre des valeurs régulières entre -0,05 et 0,999
24 for x in les_x :
25     les_f.append(f(x))
26
27
28 plt.plot(les_x,les_f, 'g')
29 plt.title('f=Qr-K°')
30 plt.xlabel('x')
31 plt.ylabel('f')
32 plt.grid()
33 plt.figure()
34
35 #On réduit l'intervalle d'étude
36 les_f=[]
37 les_x = np.linspace(-0.05,0.85,100)
38
39 for x in les_x :
40     les_f.append(f(x))
41
42
43 plt.plot(les_x,les_f, 'g')
44 plt.title('f=Qr-K°')
45 plt.xlabel('x')
46 plt.ylabel('f')
47 plt.grid()
48 plt.show()
49
50 #Graphiquement, on voit que -0.05 < x < +0.2

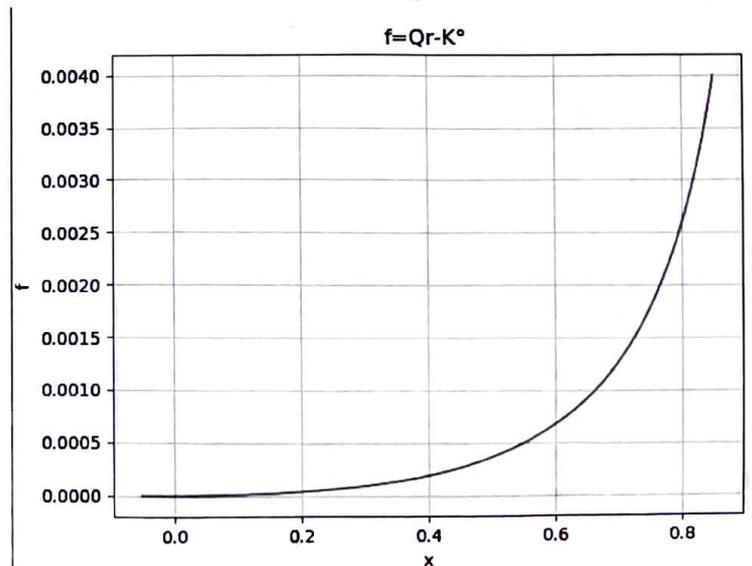
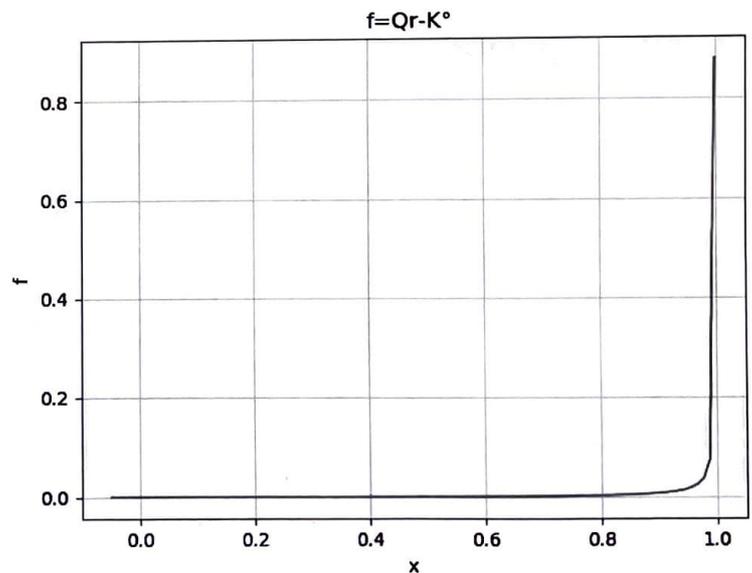
```

```

51
52 ##2. Recherche de zéros par dichotomie
53
54 a=-0.05
55 b=0.2
56
57 def dichotomie(a, b, epsilon):
58     g = a
59     d = b
60     n = 0
61     * while d - g > 2 * epsilon:
62         *     m = (g + d)/2 # milieu intervalle
63         *     if f(m) * f(g) <= 0:
64             *         d = m
65         else:
66             g = m
67             n = n + 1
68     return((d + g) / 2, n)
69
70
71 print("zéro obtenu par la méthode de dichotomie, avec le nombre d'itérations :",dichotomie(a,b, 1e-9))
72
73 #retourne (-0.03696737084537745, 27)
74
75 ##3.fonction prédéfinie bisect de scipy.optimize (notée spo).
76 #spo.bisect(f,a,b) détermine une racine de f dans [a, b].
77 racine = spo.bisect(f,a,b)
78 print("zéro obtenu par bisect de scipy.optimize :",racine)
79 print("")
80

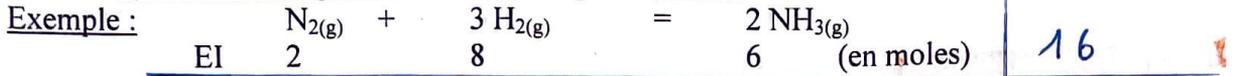
```

zéro obtenu par la méthode de dichotomie, avec le nombre d'itérations : (-0.03696737084537745, 27)
zéro obtenu par bisect de scipy.optimize : -0.03696737050886441



V Applications

1) Ecriture d'un quotient de réaction en phase gazeuse



$$Q = \frac{(a_{NH_3})^2}{(a_{N_2})(a_{H_2})^3}$$

$$a_{gaz,i} = \frac{P_i}{P^0} \text{ où } P_i = x_i P \text{ avec } x_i = \frac{n_i}{n_{Tg}}$$

$$a_i = \frac{n_i P}{n_{Tg} P^0}$$

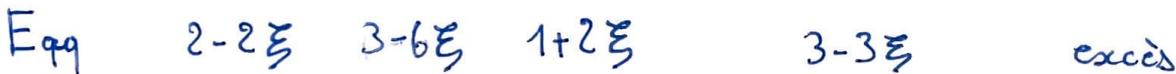
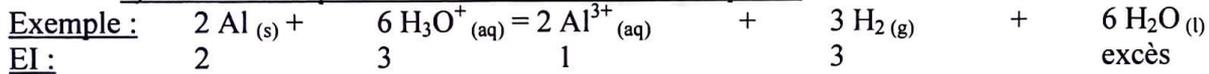
$$Q = \frac{(a_{NH_3})^2 P^2}{(n_{Tg})^2 (P^0)^2} \times \frac{n_{Tg} P^0}{n_{N_2} P} \times \frac{(n_{Tg})^3 (P^0)^3}{(n_{H_2})^3 P^3}$$

$$Q = \frac{(n_{NH_3})^2 (n_{Tg})^2 \times (P^0)^2}{(n_{N_2}) \times (n_{H_2})^3 \times P^2}$$

$$Q = \frac{(6+2\xi)^2 (16-2\xi)^2 \times (P^0)^2}{(2-\xi)(8-3\xi)^3 \times P^2}$$

K^0 est donnée pour T fixée
 \Rightarrow Résoudre $Q_{eq} = K^0$
 En général, $P = P^0$ (énoncé)

2) Ecriture d'un quotient de réaction avec différentes phases



totale sens (1)

$$\text{Si } Al \text{ limitant: } 2 - 2\xi = 0 \Rightarrow \xi = 1 \text{ mol}$$

$$\text{Si } H_3O^+ \text{ limitant: } 3 - 6\xi = 0 \Rightarrow \xi = 0,5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow H_3O^+ \text{ est limitant, il disparaît en 1er } \xi_{max} = 0,5 \text{ mol}$$

totale sens (2)

$$\text{Si } Al^{3+} \text{ est limitant: } 1 + 2\xi = 0 \Rightarrow \xi = -0,5 \text{ mol}$$

$$\text{Si } H_2 \text{ est limitant: } 3 - 3\xi = 0 \Rightarrow \xi = -1 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow Al^{3+} \text{ est limitant: } \xi_{min} = -0,5 \text{ mol}$$

$$\xi_{min} \leq \xi \leq \xi_{max}$$

$$Q = \frac{(a_{Al^{3+}})^2 \times (a_{H_2})^3 \times (a_{H_2O})^6}{(a_{Al})^2 \times (a_{H_3O^+})^6}$$

$$a_{H_2O} = 1 \text{ solvant}$$

$$a_{Al_{(s)}} = 1 \text{ (solide)}$$

$$a_{H_2(g)} = \frac{P_{H_2}}{P^0}$$

$$\text{solutes: } a_{Al^{3+}} = \frac{[Al^{3+}]}{C^0}$$

$$a_{H_3O^+} = [H_3O^+]$$

$$Q = \frac{[Al^{3+}]^2 (C^0)^4 \times (P_{H_2})^3 \times 1^6}{[H_3O^+]^6 (P^0)^3 \times 1^2}$$

$$Q = \frac{[Al^{3+}]^2 (P_{H_2})^3 (C^0)^4}{[H_3O^+]^6 (P^0)^3}$$

P en bar

$[]$ en mol $\cdot L^{-1}$

$$Q = \frac{[Al^{3+}]^2 (P_{H_2})^3}{[H_3O^+]^6}$$