

Projet : Point d'équilibre d'une réaction chimique

Résolution d'équations non linéaires par méthodes numériques

Introduction

La détermination du point d'équilibre d'une réaction chimique est une problématique fondamentale en physico-chimie. Lorsqu'un système atteint l'équilibre, les concentrations des espèces chimiques satisfont une équation non linéaire issue de la loi d'action de masse. Ces équations sont d'autant plus complexes qu'elles ne possèdent généralement aucune solution analytique fermée.

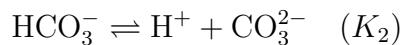
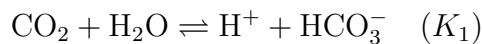
Dans ce projet, nous nous plaçons dans le cas du système carbonate-dioxyde de carbone dissous, un modèle classique en chimie aqueuse. La variable inconnue sera la concentration en ions hydrogène $h = [H^+]$. La résolution numérique de l'équation d'équilibre constituera notre étude de cas.

Objectifs

- Formuler et modéliser l'équation d'équilibre chimique à résoudre.
- Implémenter et comparer les méthodes de Newton et de bissection.
- Analyser la vitesse de convergence et la robustesse selon différentes conditions initiales.
- Mettre en évidence l'intérêt de chaque méthode dans un contexte physico-chimique.

Modélisation du problème

On considère le système d'équilibre :



Avec :

$$K_1 = 10^{-6.35}, \quad K_2 = 10^{-10.33}, \quad K_w = 10^{-14}$$

et une concentration totale en carbone dissous :

$$DIC = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Après application de la neutralité électrique et des lois d'équilibre, on obtient l'équation non linéaire suivante :

$$f(h) = h - \frac{DIC \left(\frac{K_1}{h} + \frac{2K_1 K_2}{h^2} \right)}{1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2}} - \frac{K_w}{h} = 0.$$

Cette équation ne possède aucune solution analytique, et sera résolue numériquement.

Méthodes numériques

Méthode de Newton

La formule itérative est :

$$h_{n+1} = h_n - \frac{f(h_n)}{f'(h_n)}.$$

Elle possède une convergence quadratique si le point initial est bien choisi et si f' ne s'annule pas.

Méthode de bisection

Elle repose sur le théorème des valeurs intermédiaires en réduisant successivement l'intervalle :

$$c = \frac{a + b}{2}.$$

Cette méthode est plus lente mais absolument robuste.

Code MATLAB — Fonctions utilisées

Fonction dérivée auxiliaire : dTdh

La dérivée de la fraction représentant la partie carbonate de la fonction chimique est calculée dans une fonction MATLAB séparée :

```
1 function val = dTdh(h, DIC, K1, K2)
2     A = K1./h + 2*K1.*K2./(h.^2);
3     Ad = -K1./(h.^2) - 4*K1.*K2./(h.^3);
4     denom = 1 + K1./h + K1.*K2./(h.^2);
5     den_d = -K1./(h.^2) - 2*K1.*K2./(h.^3);
6     val = DIC .* ( Ad .* denom - A .* den_d ) ./ (denom.^2);
7 end
```

Fonction chimique : f(h) et sa dérivée df(h)

```
1 % Parametres chimiques
2
3 pK1 = 6.35; pK2 = 10.33;
4 K1 = 10^(-pK1);
5 K2 = 10^(-pK2);
6 Kw = 1e-14;
7 DIC = 2e-3;
8
9
10 % Fonction f(h) et sa derivee
11 f = @(h) h - ( DIC * ( K1./h + 2*K1.*K2./(h.^2) ) ) ./ ...
12     ( 1 + K1./h + K1.*K2./(h.^2) ) - Kw./h;
13
14
15 df = @(h) 1 - dTdh(h, DIC, K1, K2) + Kw./(h.^2);
```

Méthode de Newton

Comme on veut tracer les itérations, on utilise une version modifiée de Newton qui renvoie l'historique de chaque itération.

```
1 function [x, iter, history] = newton_track(f, df, x0, tol, nmax)
2     x = x0;
3     history = x0;
4     for i=1:nmax
5         xnew = x - f(x)/df(x);
6         history(end+1) = xnew;
7         if abs(xnew - x) < tol
8             iter = i;
9             x = xnew;
10            return;
11        end
12        x = xnew;
13    end
14    iter = nmax;
15 end
```

Méthode de bisection

Même chose que la méthode de Newton, mais cette fois ci pour la bisection.

```
1 function [x, iter, history] = bissection_track(f, a, b, tol)
2     iter = 0;
3     history = [];
4     while (b - a)/2 > tol
5         c = (a + b)/2;
6         history(end+1) = c;
7         if f(c) == 0
8             x = c; return;
9         elseif sign(f(c)) == sign(f(a))
10            a = c;
11        else
12            b = c;
13        end
14        iter = iter + 1;
15    end
16    x = (a + b)/2;
17 end
```

Tests et résultats

Génération des tests et graphiques

```
1 tol = 1e-12; nmax = 50;
2
3 % Newton
4 x0 = 1e-5;
5 [rootN, iterN, histN] = newton_track(f, df, x0, tol, nmax);
6
7 % Bisection
8 a = 1e-10; b = 1e-2;
9 [rootB, iterB, histB] = bisection_track(f, a, b, tol);
10
11 % Affichage des resultats
12 fprintf('Newton : h = %.12f en %d it ration\n', rootN, iterN);
13 fprintf('Bisection : h = %.12f en %d it ration\n', rootB, iterB);
14 fprintf('pH l'' quilibre = %.4f\n', -log10(rootN));
15
16 h_vals = logspace(-12,0,2000);
17
18 % Graphe 1 : f(h) avec points Newton
19 figure;
20 semilogx(h_vals,f(h_vals),'LineWidth',1.6); hold on; grid on;
21 plot(h_vals, zeros(size(h_vals)), 'k--', 'LineWidth', 1.2);
22 scatter(histN, f(histN), 50, 'r', 'filled'); % points Newton
23 xlabel('[H^+] (mol/L)'); ylabel('f(h)');
24 title('Equation d''equilibre : f(h)=0 avec points Newton');
25 legend('f(h)', 'y=0', 'Newton');
26
27 % Graphe 2 : f(h) avec points Bisection
28 figure;
29 semilogx(h_vals,f(h_vals),'LineWidth',1.6); hold on; grid on;
30 plot(h_vals, zeros(size(h_vals)), 'k--', 'LineWidth', 1.2);
31 scatter(histB, f(histB), 50, 'b', 'filled'); % points Bisection
32 xlabel('[H^+] (mol/L)'); ylabel('f(h)');
33 title('Equation d''equilibre : f(h)=0 avec points Bisection');
34 legend('f(h)', 'y=0', 'Bisection');
35
36 % Convergence Newton
37 figure;
38 semilogy(abs(histN-rootN), '-o', 'LineWidth', 1.6);
39 grid on; xlabel('It ration'); ylabel('|h_n - h*|');
40 title('Convergence de Newton');
41
42 % Convergence Bisection
43 figure;
44 semilogy(abs(histB - rootB), '-o', 'LineWidth', 1.6);
45 grid on;
46 xlabel('It ration');
47 ylabel('|h_n - h*|');
48 title('Convergence de la bisection');
49
50 % Comparaison Newton vs Bisection
51 figure;
52 semilogy(abs(histN-rootN), '-or', 'LineWidth', 1.6); hold on;
53 semilogy(abs(histB-rootB), '-ob', 'LineWidth', 1.6);
54 grid on; xlabel('It ration'); ylabel('|h_n - h*|');
55 title('Comparaison Newton vs Bisection');
56 legend('Newton', 'Bisection');
```

Figures

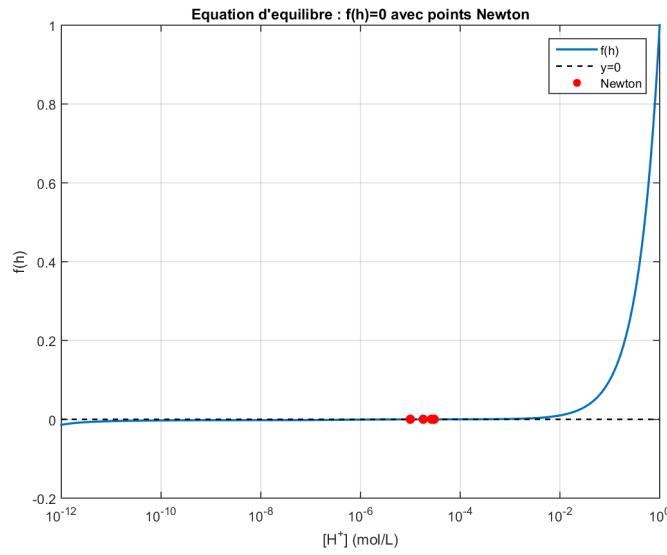


Figure 1 : Graphique de $f(h)$ avec les points d'itérations de Newton.

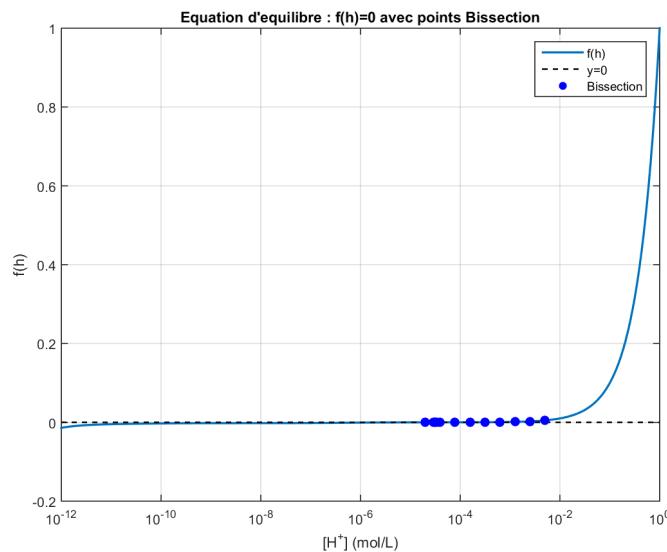


Figure 2 : Graphique de $f(h)$ avec les points d'itérations de la bisection.

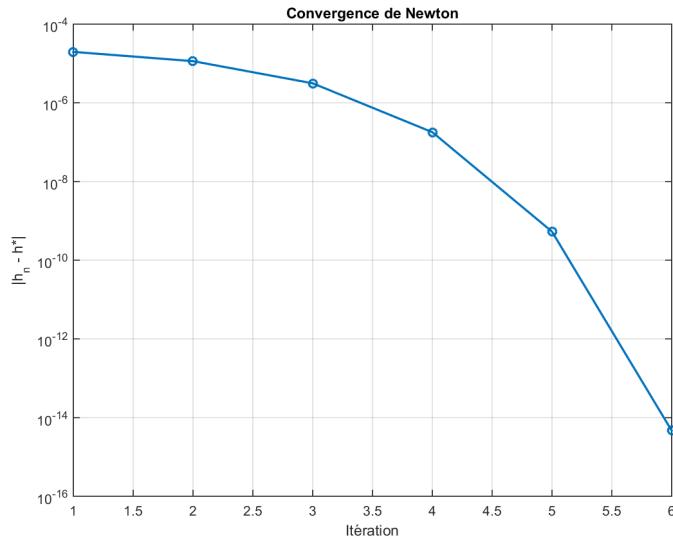


Figure 3 : Convergence de Newton (erreur en fonction des itérations).

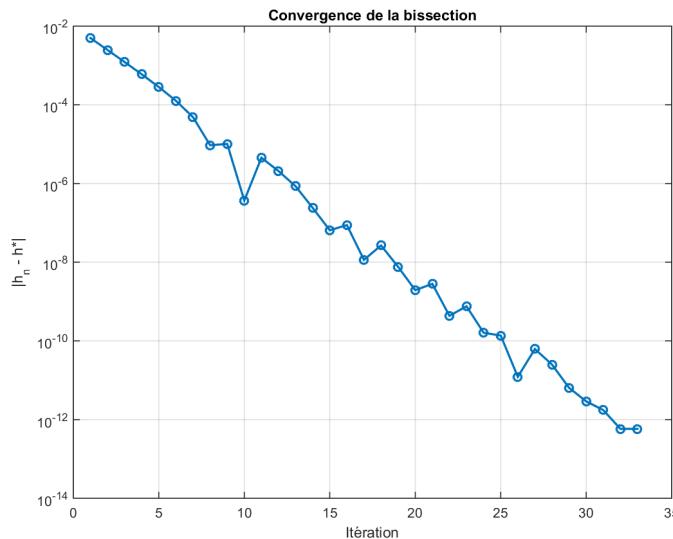


Figure 4 : Convergence de la bisection (erreur en fonction des itérations).

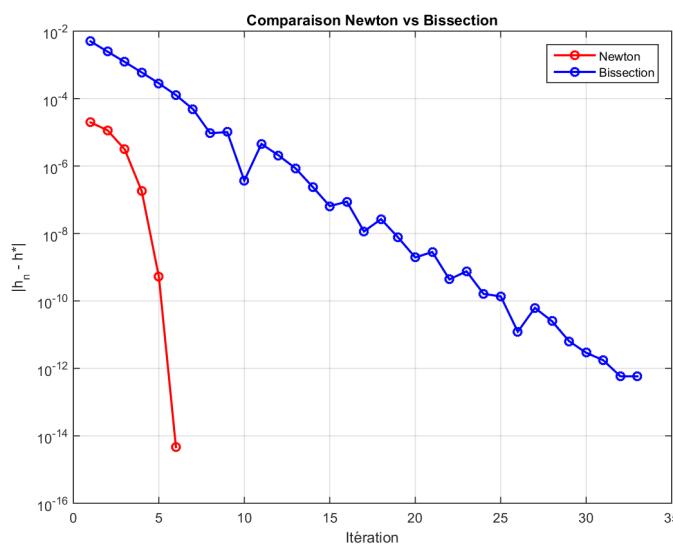


Figure 5 : Comparaison entre la convergence de Newton et celle de Bisection.

Analyse des résultats

- **Racine trouvée** : $h_{\text{eq}} \approx 6.1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, cohérente avec la chimie du système.
- **Vitesse Newton** : converge en quelques itérations (quadratique), rapide si le point initial est bien choisi.
- **Vitesse bissection** : converge plus lentement (linéaire) mais robustesse absolue.
- **Visualisation** : les graphes permettent de comprendre l'évolution des itérations et l'efficacité relative des méthodes.

Conclusion

La résolution numérique de l'équation d'équilibre chimique du système carbonate-dioxyde de carbone illustre l'importance des méthodes numériques pour des problèmes sans solution analytique.

- La **méthode de Newton** s'avère très efficace : sa *convergence quadratique* permet d'atteindre rapidement la racine si un point initial approprié est choisi, ce qui en fait un outil idéal pour des applications nécessitant précision et rapidité.
- La **méthode de bissection**, bien que plus lente (convergence linéaire), offre une *robustesse totale* et garantit de trouver une solution même en l'absence d'information sur la dérivée.

L'analyse des graphiques de convergence et des points d'itération montre clairement les différences de comportement entre les deux méthodes. Selon le contexte expérimental ou industriel, le choix de la méthode dépendra donc de *la précision souhaitée, de la connaissance du système et de la rapidité nécessaire*.

En résumé, ce projet démontre comment combiner **modélisation chimique** et **techniques numériques** pour résoudre efficacement des problèmes complexes, tout en illustrant l'intérêt de comparer plusieurs méthodes afin de choisir la plus adaptée à chaque situation.