

## Enseignement

### L'INFORMATIQUE APPLIQUEE AU CALCUL DU pH

Par J.L. JANIER DUBRY

Faculté des Sciences et Techniques B.P.W. SFAX - TUNISIE

"La difficulté principale dans les calculs de concentration des diverses espèces en solution provient de la nécessité d'effectuer des approximations de façon à simplifier la résolution d'équations de degré élevé" (1). Le calcul du pH constitue précisément un exemple de calcul de concentration d'espèces en solution et la difficulté que nous citons ci-dessus constitue un obstacle sérieux pour l'ensemble des étudiants.

Nous avons cherché à pallier cette difficulté de deux façons :

1 - En proposant une méthode de calcul du pH logique et rigoureuse, envisageant avec rigueur toutes les approximations possibles permettant de calculer simplement le pH, sans qu'aucune hypothèse préalable ne soit formulée et sans qu'aucune approximation de la valeur numérique du résultat ne soit nécessaire (2).

Nous rappellerons brièvement cette méthode et ses principes dans les cas d'une solution d'acide fort et d'une solution d'acide faible.

2 - En profitant de l'apparition sur le marché de micro-ordinateurs qui permettent d'examiner cette question sous un angle nouveau. La méthode systématique que nous proposons a d'ailleurs précisément été élaborée en vue d'être traitée par l'informatique. Nous présentons dans cet article le travail que nous avons réalisé dans ce domaine.

#### I - CALCUL DU pH D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE FORT :

##### a - Méthode classique :

Les données initiales sont :

- Le produit ionique du solvant (noté  $K_s$ )
- La concentration initiale de l'acide (notée  $C$ ).

La concentration en cation hydrogène à l'équilibre est notée  $h$ .

L'expression générale permettant de calculer la concentration en cation hydrogène  $h$  dans une solution d'un acide fort est la suivante :

$$h^2 - C.h - K_s = 0$$

(a)

En général deux approximations classiques permettent de simplifier le traitement de cette expression :

1 : "Si la solution est suffisamment acide", on peut négliger  $[OH^-]$  devant  $h$  et l'expression générale simplifiée s'écrit alors :

$$h = C \quad (b)$$

le calcul du pH est alors immédiat

2 : "Si la solution est suffisamment diluée", on peut négliger [ A<sup>-</sup> ] devant h (ou [ OH<sup>-</sup> ]).

La relation générale simplifiée s'écrit alors :

$$h = \sqrt{K_s} \quad (c)$$

Il est parfois très difficile d'apprécier si la solution est "suffisamment diluée" ou "suffisamment acide". C'est pourquoi chaque résultat numérique obtenu grâce à l'une de ces approximations doit être vérifié à posteriori.

#### b - Méthode systématique :

La méthode que nous proposons introduit une variable supplémentaire : l'erreur relative maximum tolérée E. Une grandeur x ne peut être négligée devant y que si le rapport x/y est inférieur à E.

La valeur de E ayant été donnée, la méthode consiste à rechercher systématiquement la relation mathématique la plus simple possible donnant une valeur correcte de h.

La relation (a) se présente sous la forme d'une somme de trois termes. La méthode proposée consiste à examiner systématiquement les possibilités de négliger un terme de cette somme algébrique devant un des autres termes.

$$h^2 - C.h - K_s = 0 \quad (a)$$

(T1) (T2) (T3)

Exemple : Si T3 est négligeable devant T2, cela implique

que  $\frac{K_s}{C \cdot h} < E$  c'est à dire que  $h > \frac{K_s}{C \cdot E}$  (d) (d)

Si cette hypothèse est vérifiée, l'expression générale (a) peut s'écrire  $h(h - C) = 0$  (e)

La solution  $h = 0$  est impossible car elle supposerait que

$\frac{K_s}{E \cdot C} < 0$  ce qui n'est pas concevable puisqu'il s'agit d'un rapport de valeurs absolues. Il reste donc  $h = C$  (f)

comme unique solution. La condition caractéristique pour que (f) soit une solution acceptable est que la relation suivante, obtenue en combinant (d) et (f), soit vérifiée :

$$C > \sqrt{\frac{K_s}{E}} \quad (g)$$

On examine de cette manière toutes les possibilités de simplification. Elles sont résumées dans le tableau 1.

Les données qui figurent dans ce tableau sont utilisables pour tous les problèmes de cette nature.

A partir de ce résultat nous pouvons élaborer :

- Un organigramme présentant le principe de la résolution de ce type de problème selon cette méthode (organigramme 1),

- Un listing (4) permettant la résolution du problème par ordinateur. Il est écrit dans un sous-ensemble restreint du langage BASIC standard, compatible avec la plupart des versions de ce langage actuellement disponibles (listing 1).

Nous proposons deux exemples de traitement à partir de deux groupes de données dont seule la valeur de E diffère, de manière à faire apparaître que la relation que l'on peut retenir pour calculer h est fonction de la valeur de E retenue.

Le matériel (5) employé est un ordinateur "VIDEO GENIE SYSTEME EG 3003", muni d'un microprocesseur Z 80 et dont le logiciel est totalement compatible au TRS 80 Modèle 1 (6,7).

Dans le cas présent, la relation générale la plus complexe est une équation du second degré ; elle est donc facilement réductible et notre méthode peut sembler longue et lourde. En fait, elle trouve la pleine signification lorsque les problèmes sont plus complexes car elle peut alors permettre de déceler des relations simples, ce qui n'apparaît pas nécessairement avec les méthodes usuelles.

Tableau 1

Recherche d'une relation simple donnant la valeur du pH d'une solution d'un ACIDE FORT

Terme négligeable : devant	Conséquence	Relation générale simplifiée donnant h	condition caractéristique pour que la solution proposée soit acceptable
T3 : T2	$h > \frac{K_s}{C \cdot E}$	$h = C$	$C > \sqrt{\frac{K_s}{E}}$
T3 : T1	$h > \sqrt{\frac{K_s}{E}}$		
T2 : T3	$h < \frac{E \cdot K_s}{C}$	$h = \sqrt{K_s}$	$C < E \cdot \sqrt{K_s}$
T2 : T1	$h > \frac{C}{E}$		
T1 : T3	$h < \sqrt{K_s \cdot E}$	$h = - \frac{K_s}{C}$	Toujours impossible
T1 : T2	$h < E \cdot C$		

Le résultat donné par cette méthode n'a pas à être remis en cause et une vérification a posteriori n'a pas lieu d'être effectuée.

Enfin, le tableau 1 que nous présentons est élaboré une fois pour toutes et il est utilisable pour chaque problème de cette nature.

C'est pourquoi, compte tenu de toutes ces observations, la méthode systématique s'avère beaucoup plus simple et plus rapide qu'il ne paraît de prime abord.

## II - CALCUL DU pH D'UNE SOLUTION D'UN ACIDE FAIBLE

### a - Méthode classique :

La constante d'acido-basicité de l'acide est notée  $K_a$ .

L'expression générale qui permet de calculer la concentration en cation hydrogène  $h$  dans une solution d'un acide faible est donnée par la relation (2,3) :

$$h^3 + K_a \cdot h^2 - (K_s + K_a \cdot C) \cdot h - K_a \cdot K_s = 0 \quad (k)$$

Nous l'écrivons d'une façon générale :

$$h^3 + P \cdot h^2 + Q \cdot h + R = 0 \quad (k')$$

Les approximations classiques permettant l'emploi d'une relation plus simple sont les suivantes :

1 - "Si la solution est suffisamment acide" pour que l'on puisse négliger  $[OH^-]$  devant  $h$ , l'expression générale s'écrit :

$$h^2 - K_a \cdot h - K_a \cdot C = 0 \quad (l)$$

2 - "Si l'acide est suffisamment faible" pour que l'on puisse négliger la fraction dissociée devant celle restée sous forme de molécule entière l'expression de  $h$  devient :

$$h = \sqrt{K_a \cdot C - K_s} \quad (m)$$

3 - Il arrive parfois que "la solution soit suffisamment acide bien que l'acide soit suffisamment faible" et les deux approximations précédentes sont légitimes simultanément.

L'expression de  $h$  est alors simple :

$$h = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (n)$$

### b - Méthode mixte :

Une méthode Mixte consiste à rechercher l'expression mathématique la plus simple donnant la valeur de  $h$  comme dans le cas de la méthode systématique mais en limitant les tests aux seules approximations envisagées habituellement et présentées ci-dessus.

Les principes de cette méthode mixte sont les suivants :

1 - Si la concentration de  $OH^-$  est négligeable devant  $h$ , alors

$$\frac{[OH^-]}{h} < E \text{ que l'on peut}$$

Listage 1

Exemples d'application

```

Exemple 1
-----
CALCUL DU PH D'UNE SOLUTION
D'UN ACIDE FORT.

INDIQUER LE COLOG DU
PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT
?14
INDIQUER LE COLOG DE LA
CONCENTRATION DE L'ACIDE
?5.9

INDIQUER L'ERREUR MAXIMUM
TOLEREE (EX SI 1%, ECRIRE 0.01)
?0.01
-----
RELATION UTILISEE:
H = CO
RELATION NUMERO:C
RESULTAT: PH= 5.9

RAPPEL DES DONNEES:
PCO= 5.9 E= .01 PKS= 14
=====

Exemple 2
-----
CALCUL DU PH D'UNE SOLUTION
D'UN ACIDE FORT

INDIQUER LE COLOG DU
PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT
?14
INDIQUER LE COLOG DE LA
CONCENTRATION DE L'ACIDF
?5.9

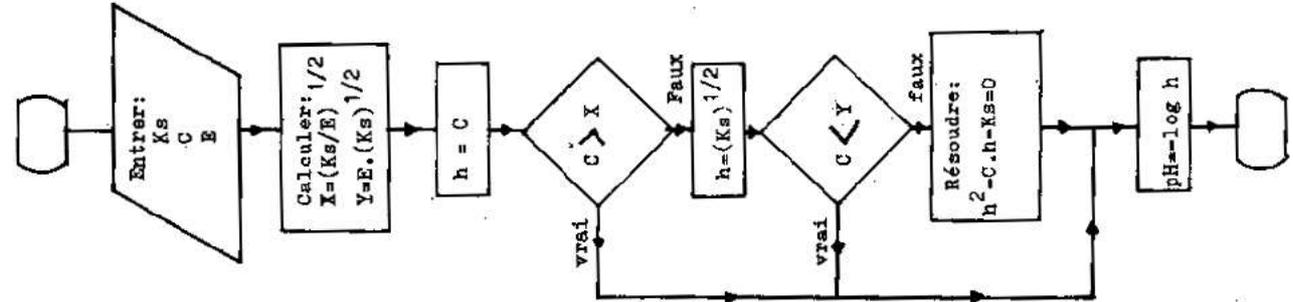
INDIQUER L'ERREUR MAXIMUM
TOLEREE (EX SI 1% ECRIRE 0.01)
?0.001
-----
RELATION UTILISEE:
H12 = CO.H - KS=O
RELATION NUMERO:A
RESULTAT: PH= 5.897

RAPPEL DES DONNEES:
PCO= 5.9 E=1E-03 PKS=14
=====
    
```

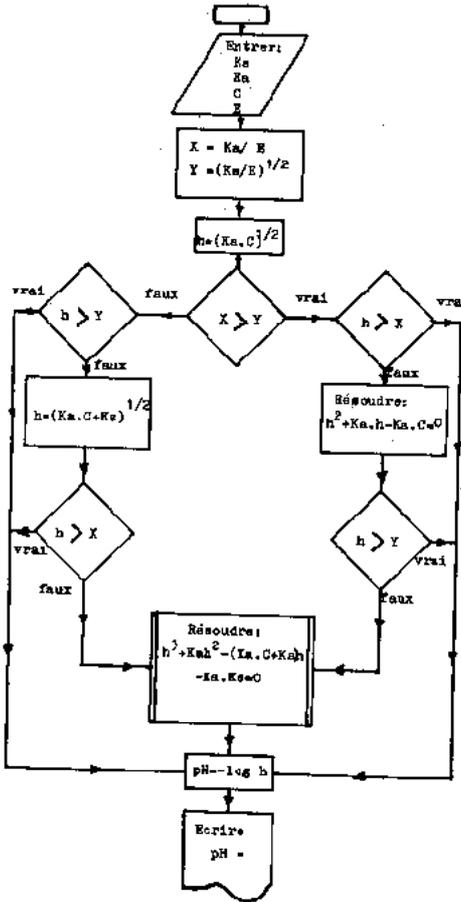
```

10 CLS
20 PRINT"CALCUL DU PH D'UNE SOLUTION.
30 PRINT"D'UN ACIDE FORT"
35 PRINT
40 PRINT"INDIQUER LE COLOG DU
50 PRINT"PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT"
60 INPUT KS
70 PRINT
80 PRINT"INDIQUER LE COLOG DE LA"
90 PRINT"CONCENTRATION DE L'ACIDE"
100 INPUT CO
110 PRINT
120 PRINT"INDIQUER L'ERREUR MAXIMUM"
130 PRINT"TOLOREE (EX SI 1% ECRIRE 0.01)
140 INPUT E
150 K=10^(-KS)
160 C=10^(-CO)
170 T1=SQR(K/E)
180 T2=E*SQR(K)
190
200 IF C>T1 THEN GOTO 330
210 IF C<T2 THEN GOTO 290
220 REM RESOLUTION DE L'EQUATION DU SECOND DEGRE
230 D=(C^2) + (4*K)
240 X=(0 + SQR(D))/2:
245 REM ON NE RETIENT QUE LA RACINE POSITIVE
250 F& = "H12 - CO.H - KS = 0"
260 G& = "A"
270 GOTO 360
290 H= SQR (K)
300 F& = " H-RACINE CARREE DE KS"
310 G& = "B"
320 GOTO 360
330 H = C
340 F& = " H-CO "
350 G& = "C"
360 CLS
370 PRINT "RELATION UTILISEE:"
380 PRINT F&
390 PRINT "RELATION NUMERO:"; G&
400 PRINT
410 PH= -LOG (H)/LOG(10)
420 Z = PH
430 GOSUB 500
440 PH=Z
445 PRINT"RESULTAT: PH= ";PH
450 PRINT
460 PRINT" RAPPEL DES DONNEES:"
470 PRINT"PCO=";CO;" E=";E;" PKS=";KS
480 PRINT
490 END
500 REM SIMPLIFICATION DE LA VALEUR NUMERIQUE OBTENUE
510 Z=Z/E
520 Z1=Z-INT(Z)
530 IF Z1 > 0.5 THEN Z=INT(Z)+1 ELSE Z=INT(Z)
540 Z=Z*E
550 RETURN
    
```

Organigramme 1



Organigramme 2



```

5 'K TITRE DU PROGRAMME
6 CIS
10 PRINT"METHODO MIITE DE CALCUL"
15 PRINT"DU PH D'UNE SOLUTION"
20 PRINT"D'UN ACIDE FAIBLE"
23 PRINT
25 CLEAR 300
60 PRINT"INDIQUER LE COLOG DU"
70 PRINT"PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT"
80 INPUT KS
90 PRINT"INDIQUER LE COLOG DE LA CONSTANCE"
100 PRINT"D'ACIDOBASICITE DE L'ACIDE"
110 INPUT KA
120 PRINT"INDIQUER LE COLOG DE LA"
130 PRINT"CONCENTRATION DE L'ACIDE"
140 INPUT C0
150 K = 10^KS
160 K1 = 10^KA
170 C = 10^C0
180 PRINT"INDIQUER L'ERREUR MAXIMUM"
190 PRINT"PERMISEE (EX SI 1% ECRIRE 0,01)"
200 INPUT E
210 REM SIMPLIFICATION DU COEFFICIENT Q
220 A=K
230 B=K1 * C
240 IF A/B <= E THEN 290
250 IF B/A <= E THEN 320
260 Q = -(K + K1*C)
270 FQR = -(KS + KA.C0)
280 GOTO 340
290 Q = -K1*G
300 FQR = -(KA.C0)
310 GOTO 340
320 Q = -K
330 FQR = -(KS)
340 F = K1
350 FR = KA
360 HA = -K1*E
370 FRQ = -(KA.KS)
1600 REM CALCUL DU PH SELON LA METHODE MIITE
1605 CIS
1610 KA = E1/E
1620 YA = SQR (K/E)
1630 HA = SQR (K1*G)
1640 IF IA)YA THEN 1690
1650 IF HA)YA THEN 1800
1660 HA = SQR ((K1*C)+K)
1670 IF HA > LA THEN 1840
1680 GOTO 1900
1690 IF HA > LA THEN 1800
1700 REM TEST DE R' SOLUTION DE L'EQUATION DU SECOND DEGRE
1720 B=K1
1730 C1=-K1*C
1740 D = (B^2)-4*C1
1750 REM ON NE RETIENT QUE LA RACINE POSITIVE
1760 HA = (-B + SQR(D))/2
1780 IF HA > YA THEN 1820
    
```

Listage 2 (suite)

Listage 2

Exemple d'application

```

1790 GOTO 1900
1800 F= "RACINE CARREE DE (KA.C0)=H"
1810 GOTO 1850
1820 F= "H^2 + KA.H - KA.C0 = 0"
1830 GOTO 1850
1840 F= "RACINE CARREE DE (KA.C0 + KS) = H"
1850 Z = -LOG(HA)/ LOG(10)
1852 GOSUB 2200
1854 PH=Z
1860 PRINT"VALEUR DU PH:";PH
1870 PRINT
1875 PRINT"RELATION SIMPLE UTILISEE:"
1880 PRINT F;
1890 GOTO 1950
1900 PRINT"CALCUL DU PH"
1910 PRINT"PAS DE RELATION SIMPLE"
1950 GOSUB 2000
1952 PRINT
1954 PRINT"VALEUR EXACTE DU PH:";X
1960 END

2000 REM RESOLUTION DE L'EQUATION DU TROISIEME DEGRE
2005 H0 = -Z
2010 H=-7
2015 S=1
2020 FOR H=H0 TO H0 STEP S
2025 X = EXP(-H*LOG(10))
2030 Y=I^3 + P*I^2 + Q * I + R
2040 IF Y = 0 THEN 2095
2042 IF H = H0 THEN 2055
2045 IF Y/Y1 < 0 THEN 2070
2050 GOTO 2065
2055 Y1 = Y
2060 IF H >= H0 THEN 2095
2065 NEXT H
2070 H0 = H-S
2075 H1 = H
2080 S = S/10
2085 IF S = 0.0001 THEN 2095
2090 GOTO 2020
2095 IF H > 7 THEN H=7
2100 X = H
2105 RETURN

2200 REM SIMPLIFICATION DE LA VALEUR DU PH
2210 Z = Z/3
2220 Z1 = Z - INT(Z)
2230 IF Z1 > 0,5 THEN Z = INT(Z)+1 ELSE Z = INT(Z)
2240 Z = Z * X
2250 RETURN
    
```

```

METHODO MIITE D' CALCUL
DU PH D'UNE SOLUTION
D'UN ACIDE FAIBLE

INDIQUER LE COLOG DU
PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT
?14
INDIQUER LE COLOG DE LA CONSTANCE
D'ACIDO-BASICITE DE L'ACIDE
?4.75
INDIQUER LE COLOG DE LA
CONCENTRATION DE L'ACIDE
?1
INDIQUER L'ERREUR MAXIMUM
PERMISEE (EX SI 1% ECRIRE 0,01)
?0,01
----- ( affichage de l'ecran)
VALEUR DU PH: 2.98

RELATION SIMPLE:
H^2 + KA.H - KA.C0 = 0

VALEUR EXACTE DU PH: 2.878
    
```

écrire :  $\frac{K_s}{h^2} < E$  ou  $h > \sqrt{\frac{K_s}{E}}$

L'expression la plus simple qui permet le calcul de h est alors la relation (l).

2 - Si la fraction d'acide dissociée est négligeable devant celle restée sous forme entière :

$\frac{[A^-]}{[HA]} < E$  ou  $\frac{K_a}{h} < E$  c'est à dire:  $h > \frac{K_a}{E}$

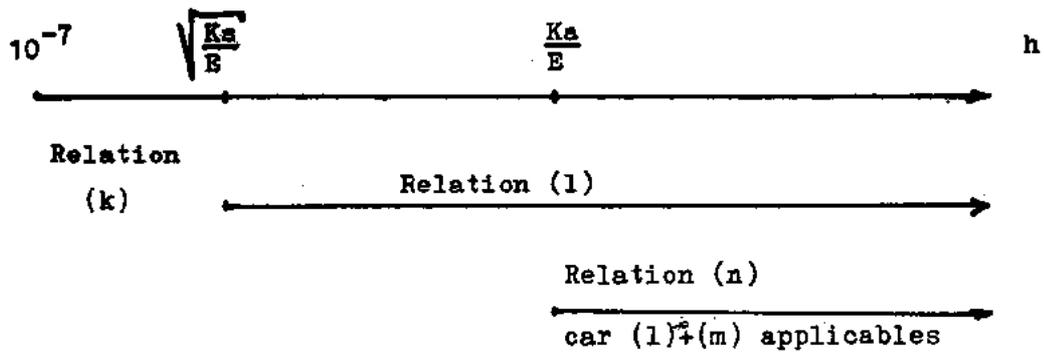
L'expression la plus simple pour calculer h est alors la relation (m).

3 - Si les deux expressions précédentes sont légitimes simultanément :

alors :  $h = \sqrt{K_a \cdot C}$  (n)

On représente schématiquement les conditions de validité de chacune de ces relations sur la figure 1, en fonction de h, suivant que  $\frac{K_a}{E} > \sqrt{\frac{K_s}{E}}$  ou non.

**Exemple a**



**Exemple b**

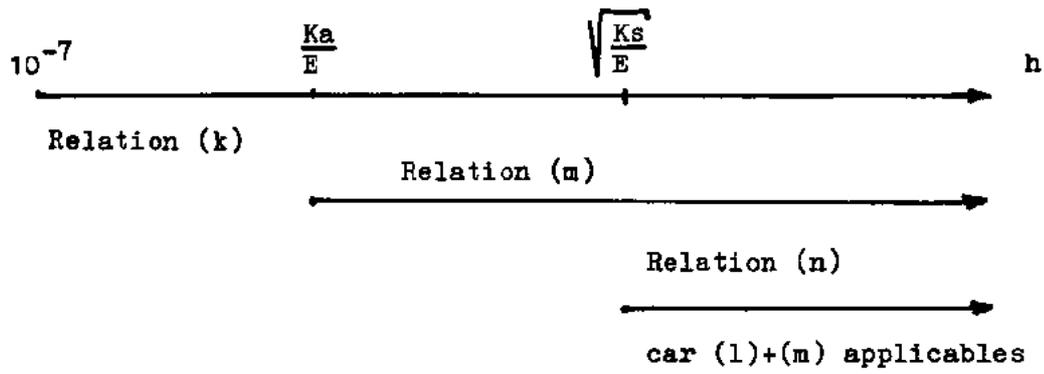


Figure 1

Domaine de validité des diverses relations en fonction de h

Nous représentons sur l'organigramme 2, sur le listage 2 le traitement de cette méthode par l'informatique.

L'exemple de traitement proposé est celui d'une solution 0.1 M d'acide acétique à 25°C ; l'erreur l'erreur maximum tolérée est de 1%.

### c - Méthode systématique :

La relation (k) représente l'expression générale permettant de calculer la valeur de h dans le cas d'une solution d'un acide faible :

$$\begin{array}{ccccccc} h^3 & + & K_a \cdot h^2 & - & (K_s + K_a \cdot C) \cdot h & - & K_a \cdot K_s = 0 \quad (k) \\ T1 & & T2 & & T3 & & T4 \end{array}$$

Cette équation se présente sous la forme d'une somme algébrique de quatre termes.

Deux types d'approximation sont alors possibles :

1 - Lorsque le coefficient de  $h^3$  se présente sous la forme d'une somme algébrique, certains termes peuvent être négligés vis à vis d'autres. dans le cas présent, seul le troisième terme possède un coefficient de h se présentant sous la forme d'une somme. Il peut se simplifier suivant les valeurs relatives de  $K_s$  et de  $K_a \cdot C$ .

2 - Un ou deux termes de la somme représentant l'expression générale (k) ou (k') peut (ou peuvent) être négligé (s) devant un autre terme.

Dans le tableau 2 sont représentées les conditions et les conséquences qui traduisent qu'un terme est négligé devant un autre.

Dans le tableau 3 sont représentées les conditions et les conséquences qui traduisent que deux termes sont négligés simultanément devant un autre.

Il est facile de montrer qu'il n'est pas possible d'envisager que trois termes soient négligés devant un autre.

Nous représentons sur l'organigramme 3 et sur le listage 3 le traitement de cette méthode par l'informatique. Trois exemples de traitement sont proposés pour faire ressortir que la méthode systématique que nous proposons permet de mettre en lumière des relations simples conduisant à une valeur correcte du pH alors que la résolution traditionnelle du problème nécessite la solution d'une équation de degré trois.

Des systèmes plus complexes, comme le mélange d'acides faibles en solution, ont été étudiés de cette manière. La méthode que nous préconisons fait souvent apparaître une relation simple, alors que la méthode traditionnelle nécessite la résolution d'une équation de degré élevé (quatre dans le cas cité).

### III - RESOLUTION INFORMATIQUE D'EQUATIONS DE DEGRE ELEVE :

Un des avantages de l'informatique est de permettre la résolution d'équation de degré élevé et de permettre ainsi le calcul rapide du pH sans faire aucune approximation.

d'un ACIDE FAIBLE (deuxième partie)

terme : devant négligeable	Traduction de cette éventualité	Relation Générale Simplifiée	condition caractéristique
T1 : T3 ou T4	$h < B$ ou $h < C$	$Q.h + R = 0$	$-R/Q < B$ ou $-R/Q < C$ et
T2 : T3 ou T4	$h < P$ ou $h < G$	$h = -\frac{R}{Q}$ (R et Q de signes opposés)	$-R/Q < P$ ou $-R/Q < G$
T1 : T2 ou T4	$h < A$ ou $h < C$	$P.h^2 + R = 0$	$(-R/P)^{1/2} < A$ ou $(-R/P)^{1/2} < C$
T2 : T3 ou T4	$h > I$ ou $h < J$	$h = (-R/P)^{1/2}$ (R et P de signes opposés)	$(-R/P)^{1/2} > I$ ou $(-R/P)^{1/2} < J$
T1 : T2 ou T4	$h > D$ ou $h < G$	$h^3 + R = 0$	$(-R)^{1/3} > D$ ou $(-R)^{1/3} < G$
T2 : T3 ou T4	$h > H$ ou $h < J$	$k = (-R)^{1/3}$	$(-R)^{1/3} > H$ ou $(-R)^{1/3} < J$
T1 : T2 ou T3	$h < A$ ou $h < B$ ou $h > L$	$h(P.h + Q) = 0$	$-Q/P < A$ ou $-Q/P < B$ et
T4 : T2 ou T3	$h > L$ ou $h > M$	$h = -Q/P$ (Q et P de signes opposés)	$-Q/P > L$ ou $-Q/P > M$
T1 : T2 ou T3	$h > D$ ou $h < F$	$h(h^2 + Q) = 0$	$(-Q)^{1/2} > D$ ou $(-Q)^{1/2} < F$ et
T1 : T2 ou T3	$h > K$ ou $h > M$	$h = (-Q)^{1/2}$ (Q négatif)	$(-Q)^{1/2} > K$ ou $(-Q)^{1/2} > M$
T1 : T2 ou T3	$h > H$ ou $h > I$ ou $h > K$ ou $h > L$	$h^2(h + P) = 0$ $h = -P$ (P négatif)	$-P > H$ ou $-P > I$ ou $-P > K$ ou $-P > L$

d'un ACIDE FAIBLE (première partie)

terme : devant négligeable	Traduction de cette éventualité	Relation Générale Simplifiée	Condition caractéristique
T1 : T2 ou T3	$h <  P .E = A$ ou $h < \sqrt{ C .E} = B$	$P.h^2 + C.h + R = 0$ $h = \frac{-C + \sqrt{C^2 - 4P.R}}{2.P}$	$h < A$ ou $h < B$
T1 : T4	$h > \sqrt[3]{ R .E} = C$	$2.P$	$h < C$
T2 : T1 ou T3	$h > \frac{ P .E}{R} = D$ ou $h < \frac{ Q .E}{ P .E} = F$	$h^3 + Q.h + R = 0$ pas de racine simple	
T2 : T4	$h < \sqrt[3]{\frac{ R .E}{ P }} = G$	$h^3 + P.h^2 + R = 0$ pas de racine simple	
T3 : T1 ou T2	$h > \sqrt{\frac{ Q .E}{E}} = H$ ou $h > \frac{ Q .E}{ P .E} = I$		
T3 : T4	$h < \frac{ R .E}{ Q } = J$		
T4 : T1 ou T2	$h > \sqrt[3]{\frac{ R .E}{E}} = K$ ou $h > \sqrt{\frac{ R .E}{ P .E}} = L$	$h^2 + P.h + Q = 0$ $h = \frac{-P + \sqrt{P^2 - 4Q}}{2}$	$h > K$ ou $h > L$
T4 : T3	$h > \frac{ R .E}{ Q .E} = M$		$h > M$



Ces quatre méthodes ont été testées systématiquement et nous avons élaboré un tableau donnant les valeurs du pH en fonction des valeurs du  $K_a$  d'un acide faible et de sa concentration (Tableau 4). L'usage de ce tableau peut s'avérer intéressant dans la mesure où il peut permettre d'effectuer sans risque des approximations à l'occasion de l'usage de la méthode classique du calcul du pH.

Le principe de chaque méthode est toujours le même : considérons la résolution de l'équation :  

$$h^3 + P.h^2 - Q.h + R = 0 \quad (k')$$

Le problème revient à déterminer la valeur de  $h$  correspondant à la plus petite valeur possible de  $y$  avec

$$y = h^3 + P.h^2 + Q.h - R$$

La meilleure valeur possible est évidemment la valeur nulle de  $y$ , correspondant à l'intersection du graphe de cette fonction  $y = f(h)$  avec l'axe des abscisses.

**a - Méthode par convergence :**

Elle a déjà été appliquée au problème du calcul du pH (8) et c'est sans doute la méthode la plus rapide.

La figure 2 représente le graphe de la fonction  $y$  en fonction du pH. On part de la valeur la plus petite possible du pH (-2 par exemple), et l'on augmente d'une unité en calculant chaque fois la valeur de  $y$  correspondant. Pour une valeur  $x' \approx 1$  du pH, la fonction  $y$  a changé de signe. On repart de la valeur  $x'$  et l'on augmente d'un dixième d'unité le pH en calculant la valeur de  $y$  correspondante jusqu'à ce que  $y$  change de signe (à la valeur  $x'' \approx 0,1$ ). On revient à la valeur  $x''$  et l'on continue la recherche selon le même processus. On arrête la recherche lorsque la précision recherchée est satisfaite. C'est cette méthode que nous avons adoptée dans le traitement des exemples précédents et le listage correspondant est celui du sous programme utilisé. (cf listage 2, 2000 à 2250).

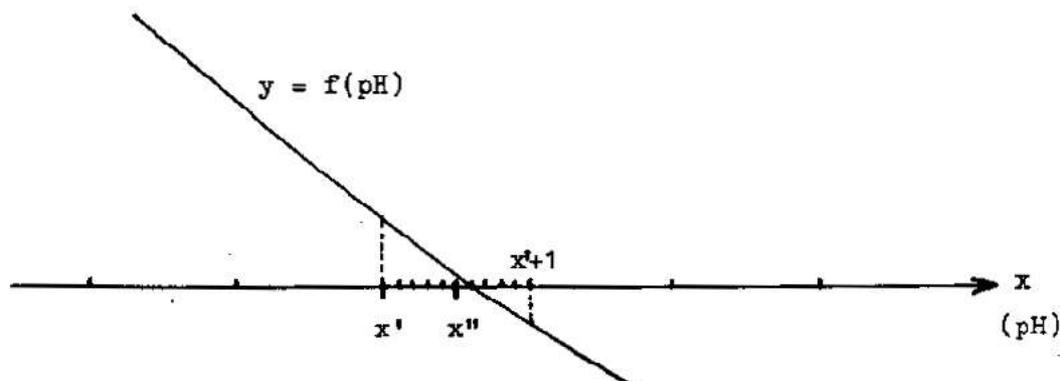


Figure 2  
 Résolution d'une équation de degré élevé par convergence



b - Méthode par dichotomie : (figure 3) (6-9)

On part des deux valeurs extrêmes possibles du pH (par exemple -2 et 7 dans le cas d'une solution d'un acide faible). On considère également l'abscisse du milieu du segment précédemment défini. Cette valeur est prise comme nouvelle valeur de  $x_1$  ou  $x_2$  de façon que  $f(x_1)$  et  $f(x_2)$  soient de signes contraires. On itère le procédé jusqu'à ce que l'intervalle entre  $x_1$  et  $x_2$  soit suffisamment faible. Pour définir un critère permettant l'arrêt de l'itération nous avons retenu de cesser la prospection lorsque la variation relative de deux valeurs consécutives de  $x$  était inférieure à  $10^{-4}$ .

Le listage 4 correspond à l'exécution de cette méthode.

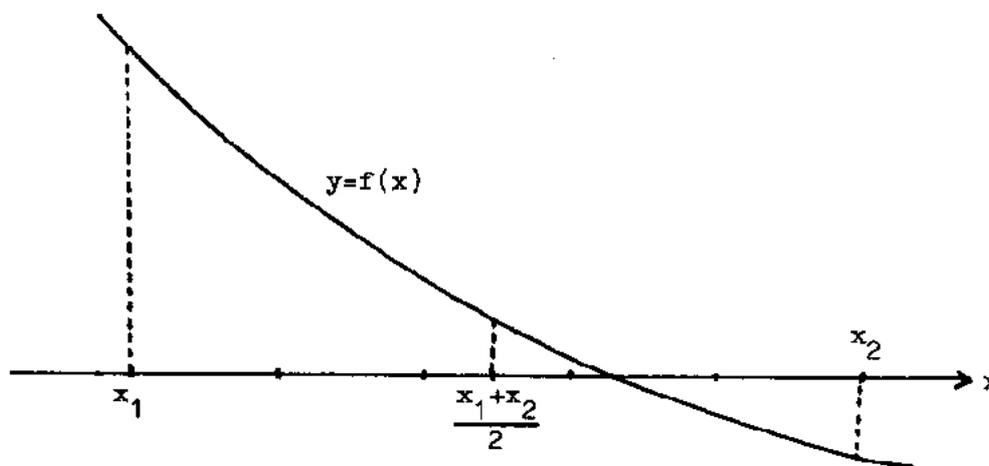


figure 3

Résolution d'une équation de degré élevé par dichotomie

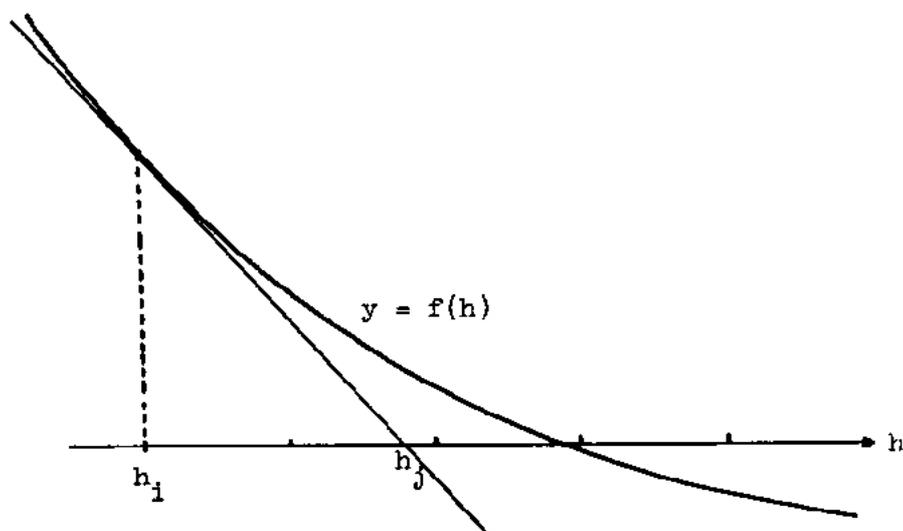


figure 4

Exemples d'exploitation

Exemples d'exploitation (suite)

Exemple 1

-----  
 CALCUL SYSTEMATIQUE  
 DU PH D'UNE SOLUTION  
 D'UN ACIDE FAIBLE  
 INDICHER LE COLOG DU  
 PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT  
 ?14  
 INDICHER LE COLOG DE LA CONSTANCE  
 D'ACIDO-BASICITE DE L'ACIDE  
 ?4.75  
 INDICHER LE COLOG DE LA  
 CONCENTRATION DE L'ACIDE  
 ?1  
 INDICHER L'ERREUR MAXIMUM  
 TOLERE (EX SI 1% Ecrire 0.01)  
 ?0.01  
 -----  
 L'EQUATION GENERALE S'ECRIT:

$H^+ + P.H^+ + Q.H + R = 0$   
 AVEC  $P=KA$   
 AVEC  $Q=(-KA.CO)$   
 AVEC  $R=(-KA.KS)$

PKS= 14 PKA= 4.75 PCO= 1 E= .01

IL EXISTE UNE RELATION SIMPLE:  
 $H^+ + KA.H + (-KA.CO) = 0$

VALEUR DU PH: 2.88

VALEUR EXACTE DU PH= 2.878

-----

Exemple 2

-----  
 CALCUL SYSTEMATIQUE  
 DU PH D'UNE SOLUTION  
 D'UN ACIDE FAIBLE  
 INDICHER LE COLOG DU  
 PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT  
 ?14  
 INDICHER LE COLOG DE LA CONSTANCE  
 D'ACIDO-BASICITE DE L'ACIDE  
 ?3  
 INDICHER LE COLOG DE LA  
 CONCENTRATION DE L'ACIDE  
 ?1  
 INDICHER L'ERREUR MAXIMUM

Suite de l'exemple 2

-----  
 L'EQUATION GENERALE S'ECRIT:  
 $H^+ + P.H^+ + Q.H + R = 0$   
 AVEC  $P=KA$   
 AVEC  $Q=(-KA.CO)$   
 AVEC  $R=(-KA.KS)$

PKS= 14 PKA= 3 PCO= 1 E= .01

IL EXISTE UNE RELATION SIMPLE:  
 $H^+ + KA.H + (-KA.CO) = 0$

VALEUR DU PH: 2.02

VALEUR EXACTE DU PH= 2.022

-----

Exemple 3

-----  
 CALCUL SYSTEMATIQUE  
 DU PH D'UNE SOLUTION  
 D'UN ACIDE FAIBLE

INDICHER LE COLOG DU  
 PRODUIT IONIQUE DU SOLVANT  
 ?14

INDICHER LE COLOG DE LA CONSTANCE  
 D'ACIDOBASICITE DE L'ACIDE  
 ?8

INDICHER LE COLOG DE LA  
 CONCENTRATION DE L'ACIDE  
 ?3

INDICHER L'ERREUR MAXIMUM  
 TOLERE (EX SI 1% Ecrire 0.01)  
 ?0.01

-----  
 L'EQUATION GENERALE S'ECRIT:

$H^+ + P.H^+ + Q.H + R = 0$   
 AVEC  $P=KA$   
 AVEC  $Q=(-KA.CO)$   
 AVEC  $R=(-KA.KS)$

PKS= 14 PKA= 8 PCO= 3 E= .01

IL EXISTE UNE RELATION SIMPLE:  
 HACINE CARREE DE  $(-KA.CO) = H$

VALEUR DU PH: 5.5

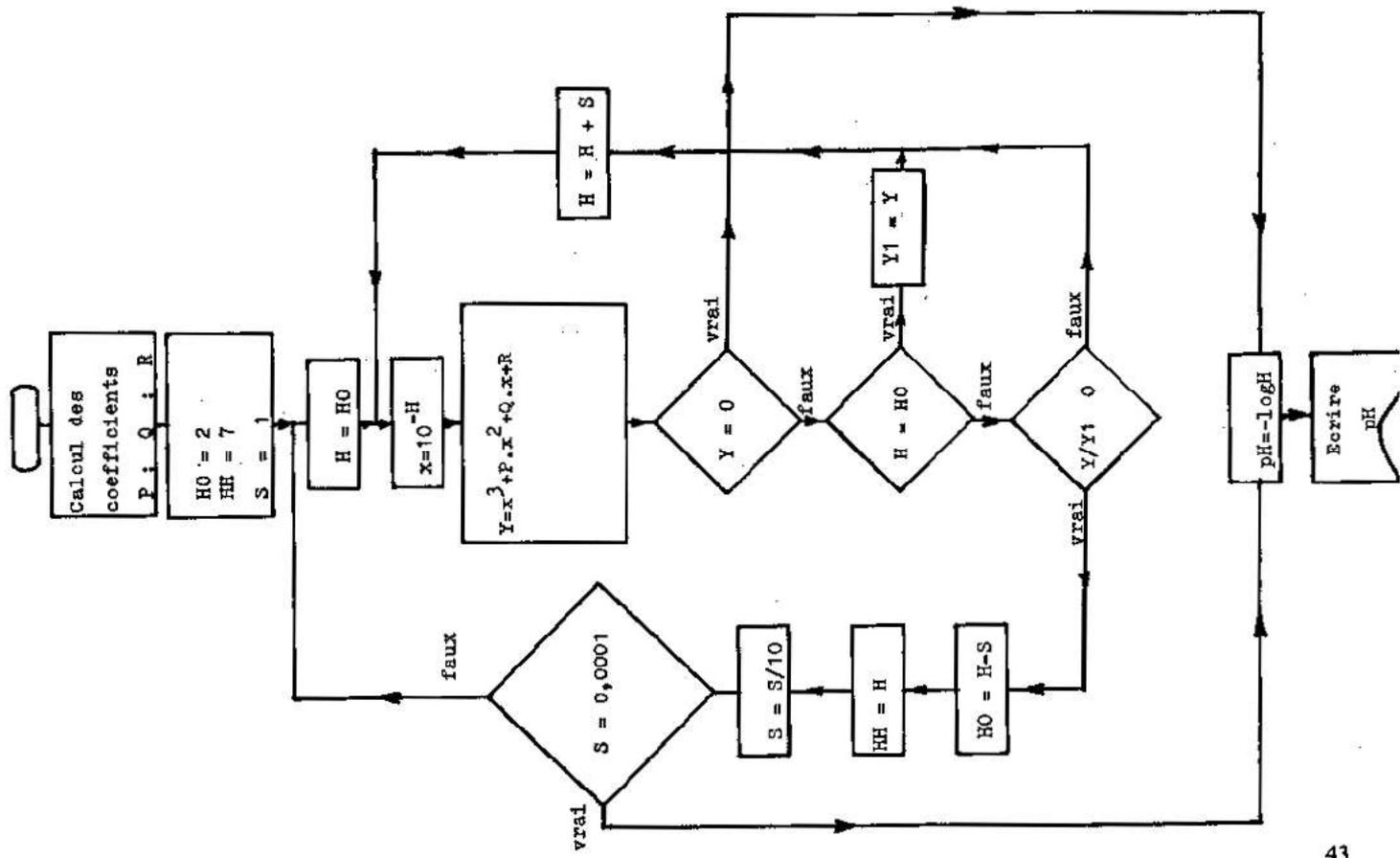
VALEUR EXACTE DU PH= 5.501

Listage 4  
 Résolution de l'équation  $X^3 + P.X^2 + Q.X + R = 0$   
 par dichotomie.

```

500 REM METHODE PAR DICHOTOMIE
505 X1 = CO
507 IF CO >= 5 THEN X1 = 4
510 X2 = 7
515 X = 10 ↑ -X1
520 GOSUB 600
525 Y1 = Y
530 X = 10 ↑ -X2
535 GOSUB 600
540 Y2 = Y
545 FOR K = 1 TO 100
550 XB = (X1 + X2) / 2
555 X = 10 ↑ -XB
560 GOSUB 600
565 YB = Y
575 IF YB*Y1 < 0 THEN X2 = XB ELSE X1 = XB
576 IF XB = 0 THEN 580
577 IF ABS(X2-X1)/ABS(XB) < 0.0001 THEN 610
580 NEXT K
600 Y = X↑3 + P*X↑2 + Q * X + R
605 RETURN : REM SI LISTAGE UTILISE EN SOUS PROGRAMME
610 H2 = XB
612 Z = H2
614 GOSUB 1000
616 H2 = Z
618 RETURN
    
```

1000  
 à 1050  
 REM IDENTIQUE A 2200 à 2250 LISTAGE 2



c - **Méthode de la tangente** (figure 4) (9,10)

Elle est également appelée "Méthode de Newton"

Pour chaque étape de l'itération, il faut calculer la valeur prise par la fonction  $y = f(h)$  et la valeur de  $f'(h)$  dérivée par rapport à  $h$  pour cette abscisse  $h_i$  (on part de  $h_i = 10^{-1}$  par exemple). On trace alors la tangente à la courbe en  $h_i$  et cette droite coupe l'axe des abscisses en  $h_{i+1}$ .  $h_{i+1}$  est plus près de la solution que  $h_i$ . On recommence l'opération jusqu'à obtenir une valeur satisfaisante de  $h$ .

Le listage 5 correspond à l'exécution de cette méthode.

d - **Méthode de la sécante** : (figure 5) (9)

Elle est appelée également "Méthode de Lagrange".

La fonction  $f(h)$  est remplacée, dans un intervalle assez petit, par une sécante qui passe par les points A et B et telle que  $f(h_A) \cdot f(h_B) < 0$ . La sécante coupe l'axe des abscisses au point  $h_1$  qui définit le point  $y_1$  sur la courbe puis une nouvelle sécante passant par A et  $y_1$ , coupant l'axe des abscisses en un point plus proche de la solution cherchée que ne l'était  $h_1$ .

Cette méthode ne donne de bons résultats que si les bornes préalables A et B sont suffisamment proches de la solution. C'est la raison pour laquelle nous avons fait précéder le problème d'une approche systématique des deux bornes initiales, en recherchant au voisinage de quelles valeurs la fonction  $y$  changeait de signe.

Listage 5

Résolution de l'équation  $X^3 + P.X^2 + Q.X + R = 0$   
Méthode de la tangente

```

700 REM METHODE DE LA TANGENTE
702 H = 10 ↑ -CO
703 IF CO >= 5 THEN H = 10 ↑ -4
705 FOR I = 1 TO 100
710 Y = H ↑ 3 + P * H ↑ 2 + Q * H + R
711 IF I = 1 THEN 714
712 IF Y >= YB THEN 735
714 YB = Y
720 Y1 = 3 * H ↑ 2 + 2 * P * H + Q
725 H = H - Y/Y1
730 NEXT I
735 H3 = -LOG(H)/ LOG(10)
737 Z = H3
738 GOSUB 1000
740 H3 = Z
742 RETURN : REM SI LISTAGE UTILISE EN SOUS PROGRAMME

1000
à REM IDENTIQUE A 2200 à 2250 LISTAGE 2
1050

```

Le listage 6 correspond à l'exécution de cette méthode.

De l'ensemble de ces résultats, il s'avère que l'informatique peut constituer un apport du plus vif intérêt dans le domaine du calcul du pH mais aussi dans le cadre de l'étude des concentrations des espèces chimiques présentes dans une solution qui met en jeu des équilibres simultanés.

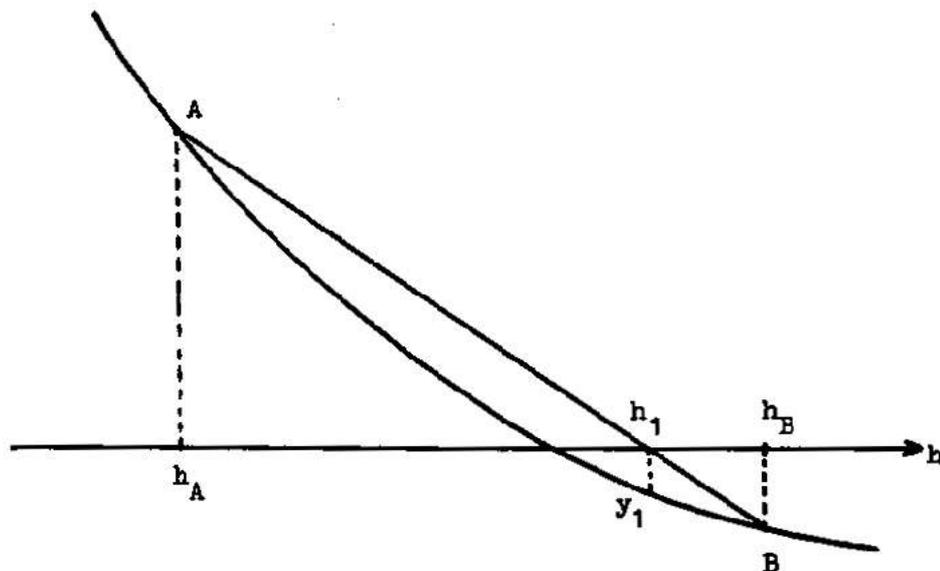


figure 5

Résolution d'une équation de degré élevé par la méthode de la sécante

Listage 6

Résolution de l'équation  $X^3 + P.X^2 + Q.X + R = 0$   
Méthode de la sécante

```

800 REM METHODE DE LA SECANTE
804 M = CO
806 IF CO >= 5 THEN M = 4
808 M1 = 7
810 FOR H = M TO M1
812 X = 10↑ - H
814 GOSUB 600: SOUS PROGRAMME DONNE LISTAGE 3
816 IF H = M THEN 824
818 Y2 = Y
820 IF Y1 * Y2 < 0 THEN 828
822 GOTO 826
824 Y1 = Y
826 NEXT H
828 X1 = 10↑ - (H-1)
830 X2 = 10↑ - H
832 X = X1
834 GOSUB 600
836 Y1 = Y
838 X = X2
840 GOSUB 600
845 FOR K=1 TO 100
847 IF (Y2 - Y1) <> 0 THEN 850
848 XB = X1
849 GOTO 910
850 XB = X1 - (((X1-X2)*Y1)/(Y1-Y2))
860 X = XB
865 GOSUB 600
868 YB = Y
875 IF Y1*YB < 0 THEN 895
880 N = X1
882 X1 = XB
885 Y1 = YB
887 IF ABS(N-XB)/ABS(XB) < 10↑ -4 THEN 910
890 GOTO 905
895 N = X2
897 X2 = XB
900 Y2 = YB
902 IF ABS (N-XB)/ABS(XB) < 10↑ -4 THEN 910
905 NEXT K
910 H4 = -LOG(XB)/LOG(10)
915 Z = H4
920 GOSUB 1000
925 H4=Z
930 RETURN: REM SI LISTAGE UTILISE EN SOUS PROGRAMME

1000
à REM IDENTIQUE A 2200 à 2250 LISTAGE 2
1050

```

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1 - P. MORLAES et J.C. MORLAES, cours de Chimie - Solutions aqueuses, Ed. : VUIBERT, Paris, 1982. Extrait de l'avant propos.
- 2 - J.L. JANIER DUBRY, article en préparation.
- 3 - A.M. HUNTZ et C. ROQUES-CARMES, Equilibres acido-basiques, pH, Ed : Masson, 1975.
- 4 - Nom français correspondant au mot anglais "Listing". Journal officiel du 17 Janvier 1982 (arrêté interministériel du 22/12/1981). L'ordinateur individuel n° 36, Avril 1982.
- 5 - Nom français correspondant au mot anglais "Hardware". Journal officiel Français du 17 Janvier 1982 (arrêté interministériel du 22/12/1981). L'ordinateur individuel n° 36, Avril 1982.
- 6 - TRS 80 est un modèle déposé par TANDY-RADIO-SHACK
- 7 - P. PELLIER, la conduite du TRS 80, Ed : Eyrolles. Paris, 1982.
- 8 - M.J.D. BRAND, J. Chem. Ed., 1976, **53** (12), 771.
- 9 - C. NOWAKOWSKI, Méthodes de calcul numérique - Programmes en Basic, Ed : Editions du P.S.I., 77400 Lagny sur Marne, 1981.
- 10 - J.G. EBERHARDT and T.R. SWEET, J. Chem. Ed., 1960, **37**, 422.