CHIMIE ET MATHEMATIQUE :

AVIS D'ENQUETE

Pierre DELORME,
Lycée Henri IV
PARIS

On s'intéresse à un équilibre ionique en solution aqueuse, impliquant des réactions acido-basiques, de précipitation ou de formation de complexes. La solution est suffisamment diluée pour que l'on puisse appliquer la loi d'action de masses en fonction des concentrations molaires. Les données sont les concentrations molaires des solutés décrivant la solution et les constantes d'acidité, produits de solubilité ou constantes de dissociation des complexes. Les inconnues sont les concentrations de toutes les espèces en solution.

On choisit une inconnue principale x. La résolution du problème conduit à une équation de degré n en x :

$$a_n x_n + a_{n-1} x_{n-1} + a_{n-2} x_{n-2} + \dots + a_1 x + a_0 = 0$$

Il est évidemment toujours possible de faire $a_n > 0$. Ensuite, $a_{n-1}, a_{n-2} \dots a_1, a_0$ sont déterminés. Deux cas peuvent se présenter :

1/ Les signes de $a_{n-1}, a_{n-2}, \dots, a_1, a_0$ sont quelconques : les coefficients seront dits "à signes mélangés".

2/ $a_{n-1}, a_{n-2}, \dots, a_i$ sont positifs comme a_n; $a_{i-1}, a_{i-2}, \dots, a_1, a_0$ sont négatifs : les coefficients seront dits "à signes séparés".

Une certaine expérience, reposant bien sûr sur les cas les plus classiques, me permet de formuler la conjecture suivante :

Si l'inconnue x est la concentration en ions H_3O^+ ou OH^- ($x = [H_3O^+]$ ou $x = [OH^-]$), le polynôme est à signes séparés

J'aimerais savoir si des collègues peuvent fournir des contre-exemples réfutant cette conjecture ou, peut-être, démontrer sa validité générale.

Il se pourrait que le fait que les constantes successives d'un n-acide aillent en décroissant soit déterminant. Si tel était bien le cas, pour un complexe n-coordonné dont les constantes de dissociation successives ne décroissent pas, la conjecture pourrait se trouver en défaut. Cette situation, sortant du cadre habituel des exercices et problèmes, ne m'est pas familière.

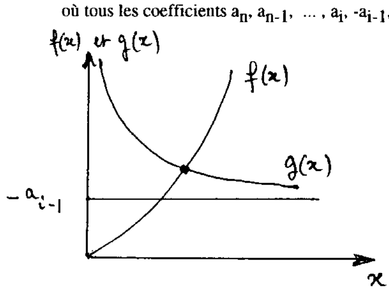
L'intérêt de cette conjecture est double :

1/ Elle permet de dépister une erreur éventuelle, au même titre que l'homogénéïté par exemple. Si, dans un calcul, on aboutit à une équation en x à signes mélangés, il y a une forte présomption pour que l'on se soit trompé.

2/ On montre facilement que, si les signes sont séparés, l'équation n'a qu'une seule solution positive. En effet, on peut écrire par exemple :

$$a_n x^{n-i+1} + a_{n-1} x^{n-i} + \dots + a_i x = - a_{i-1} - a_{i-2} / x - \dots - a_0 / x^{i-1}$$

où tous les coefficients $a_n, a_{n-1}, \dots, a_i, -a_{i-1}, -a_{i-2}, \dots, -a_0$ sont positifs. Ceci est de la forme f(x) = g(x).



f(x) est fonction croissante, g(x) fonction décroissante de x; les deux courbes, continues, ont une intersection unique.

Il en résulte qu'il est alors facile d'obtenir la solution x par encadrements successifs.

Par contre, si l'équation est à signes mélangés, il peut y avoir plusieurs solutions positives x de l'équation du $n^{ème}$ degré. Il faut les trouver toutes, ce qui est plus long et plus délicat, et ensuite déterminer, parmi elles, quelle est *la* solution du problème, en écrivant que *toutes* les concentrations sont positives.