

TRAVAUX PRATIQUES

Synthèses inorganiques, capteurs électrochimiques, cristallographie, logiciels

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- LC 17 Solides cristallins (CPGE)
- LC 6 Chimie analytique quantitative et fiabilité (Lycée)
- LC19 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)
- (LC 27 Solubilité) (CPGE)
- (LC 23 Diagrammes potentiel-pH) (CPGE)

Expériences

Seule l'expérience I.A ou I.B sera réalisée.

I- SYNTHÈSE DE COMPLEXES

I.A Synthèse du sulfate de tétraamminecuivre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

I.B Equilibres entre deux complexes de cobalt (Fosset p 202)

II- HYDROMETALLURGIE DU ZINC (BUP 770 p 79)

III- UTILISATION DE LOGICIELS

III.A – Cristallographie

III.B – Dosages : utilisation de dozzaqueux et Chiméné

III.C – Tracé d'un diagramme potentiel-pH

III.D – Traitement d'incertitudes : Utilisation du logiciel GUM-MC

Protocoles

I.A. Synthèse du sulfate de tétraamminecuivre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En phase aqueuse, l'addition d'une solution d'ammoniac sur une solution de sulfate de cuivre conduit à la formation d'un complexe : l'ion tétraamminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Il précipite en présence des ions sulfate SO_4^{2-} et peut ensuite être isolé par filtration.

Protocole expérimental :

1. Dans un erlenmeyer, dissoudre 2,5 g de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau distillée.
2. Ajouter ensuite, sous la hotte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à disparition totale du précipité d'hydroxyde de cuivre (II) formé au début de l'addition d'ammoniac.
3. Refroidir la solution dans un bain eau-glace, puis ajouter 15 mL d'éthanol à 90° : un précipité se forme lentement.
4. Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace.
5. Lorsque les cristaux sont formés, filtrer le mélange sur un filtre Buchner puis laver les cristaux avec 5 mL d'éther diéthylique. À partir du solide synthétisé, une solution aqueuse, couleur bleu nuit, de complexe tétraamminecuivre (II) à la concentration $C = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ est préparée. On trace le spectre d'absorption du complexe :

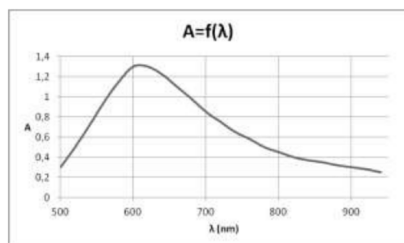


Figure 1 : Spectre du complexe synthétisé

Questions

1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
2. Calculer les quantités de matières des réactifs introduits. Construire un tableau d'avancement. Quel est le réactif limitant ?
3. Exprimer, puis calculer le rendement de cette synthèse.
4. Quel est le rôle de l'ajout d'éthanol ? Pourquoi utilise-t-on un bain eau-glace ?

5. Quels sont les avantages d'une filtration Buchner sous pression réduite par rapport à une filtration simple ?

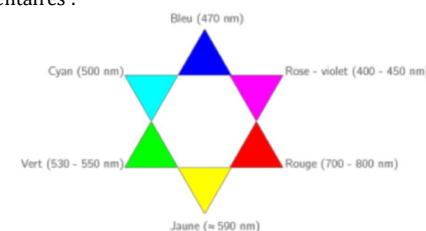
6. Décrire le protocole expérimental permettant de préparer une solution aqueuse homogène à partir du solide précédemment synthétisé.

7. Décrire le protocole expérimental permettant de tracer le spectre ci-dessus.

8. La couleur du complexe obtenu est-elle cohérente avec l'allure du spectre d'absorption ?

Données :

- Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:
 $M(\text{Cu}) = 63,5$; $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{S}) = 32,1$; $M(\text{N}) = 14$
- Couleurs complémentaires :

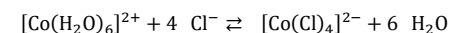


Remarques On peut utiliser ce complexe pour l'analyse de la teneur en nitrate d'une eau (http://www.jeulin.fr/Documents_Public/Jeulin/ECE/PC/ECE_19_PC_61.pdf). Vous pouvez donc aller plus loin que ce qui est fait ici. L'expérience dure 1h et demande de faire une gamme étalon mais est très complète.

I.B Equilibres entre deux complexes de cobalt

En milieu chlorure les ions cobalt peuvent exister sous deux formes : un complexe hydraté de géométrie octaédrique $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et un complexe tétraédrique $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ qui sont en équilibre en solution. Les deux complexes sont de couleurs différentes (respectivement bleue et rose en solution) ce qui permet d'identifier facilement la forme prépondérante.

La réaction de déshydratation étant endothermique ($\Delta_r H^0 = 92,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) elle est favorisée à température élevée et on a donc un changement de couleur de la solution en fonction de la température.



Protocole :

Attention : Le chlorure de cobalt est un CMR : prendre les mesures de sécurité expérimentales associées (gants, lunettes).

- Dans un erlenmeyer de 100 mL introduire :
 - 10 mL d'eau

- 40 mL d'acétone
- 1,19 g de chlorure de cobalt hexahydraté

- Répartir cette solution dans 3 tubes à essais. Plonger un tube dans la glace, un autre dans un bain marie d'eau chaude à environ 70 °C et laisser le dernier à température ambiante.

- Comparer les couleurs des trois solutions.

Bonus : On peut enregistrer mes spectres UV-Vis des trois solutions entre 400 et 800 nm pour être un peu plus quantitatif. Il faut alors procéder suffisamment rapidement pour éviter un retour des solutions à température ambiante lors de la mesure.

Questions

1. Au vu, de l'enthalpie de réaction de la réaction de déshydratation décrivez l'évolution de la constante de réaction en fonction de la température.
2. A quelle transition est due la couleur des solutions ?
3. Expliquer alors la différence de couleurs entre les deux complexes en solution.

II Hydrométallurgie du Zinc

Le zinc se place aujourd'hui au troisième rang des métaux non ferreux. Matériau ancien, le minerai de fer a longtemps contribué à la fabrication d'alliages de bronze et de laiton, avant d'être employé pour ses propriétés protectrices, puis ensuite dans la réalisation de toitures, gouttières et mobilier urbain. Avec le développement de l'automobile, il a été utilisé après guerre pour la galvanisation des carrosseries. Aujourd'hui, l'industrialisation du monde moderne a favorisé l'augmentation de la consommation en zinc (transport, infrastructure, bâtiment, équipement industriel), grandement apprécié pour ses propriétés chimiques, notamment son caractère fortement réducteur.

Le zinc est extrait sous forme de sulfure (ZnS), il subit ensuite une étape de grillage pour l'obtenir sous forme d'oxyde (ZnO). Dans la grande majorité des cas (90 %) le zinc pur est obtenu par hydrométallurgie à partir du minerai oxydé. Ce sont ces étapes qui vont être réalisées dans la suite.

Pour des compléments beaucoup plus précis sur les procédés industriels, et des informations de culture générale je vous conseille de regarder l'élémentarium (version mise à jour du BUP dont est issu l'expérience) <https://www.lelementarium.fr/> (site très utile pour toute donnée industrielle), ainsi que le technique de l'ingénieur M2270 v2.

Par rapport au BUP, le protocole est légèrement modifié pour faciliter certaines étapes et pour des raisons de sécurité.

II.1 Lixiviation acide

Nous allons ici réaliser la lixiviation d'un « minerai » de calcine riche en fer (les minerais contenant peu de fer sont plus solubles et ne nécessitent pas un traitement aussi acide).

La calcine va être reconstituée en ajoutant les quantités suivantes à un erlenmeyer de 250 mL :

ZnO : 5g

Fe₂(SO₄)₃·6 H₂O : 4,5 g (remplace l'oxyde de fer très peu soluble dans ces conditions)

CuO : 1 g (peut être remplacé par du sulfate de cuivre car la solubilité de l'oxyde de cuivre reste faible)

Sable de fontainebleau : 200 mg (optionnel)

On ajoute environ 40 mL de H₂SO₄ à 2 mol/L. L'ensemble est agité. On peut noter l'élévation de température (jusqu'à 60°C). La suspension est chauffée environ 5 min à 100 °C, puis on laisse à décanter 2 minutes. Le surnageant est alors filtré sur papier filtre. La silice (ici sous forme de sable), ainsi que le zinc et le fer inclus dans la ferrite sont éliminés. La solution a la couleur bleu-verte principalement due aux ions de Cu (II).

La présence, dans la solution, des ions fer (III) peut être mise en évidence, à l'aide d'ions thiocyanate (formation d'un complexe rouge). Pour cela prélever environ 0,5 mL de la solution et les mettre dans un tube à essai. Ajouter alors quelques gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium.

II.2 Précipitation du fer

A la solution obtenue après lixiviation, on ajoute environ 150 mL d'eau puis 3,5 g de sulfate d'ammonium et, on chauffe la solution pour tout dissoudre.

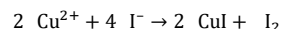
Refroidir la solution à l'aide d'un bain de glace pour revenir à t.a.

En mesurant le pH, ajouter de la soude concentrée jusqu'à $\text{pH} = 4,5 - 5$. (industriellement, l'augmentation de pH est réalisée par ajout de calcine, c'est possible de la faire ici par ajout de ZnO (au moins 3 g) mais on ajoute alors des insolubles à une solution déjà difficile à filtrer). Dans tous les cas, il ne faut pas dépasser un pH de 5 afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de zinc. Sinon, ajouter de l'acide sulfurique 2 mol/L pour maintenir le pH à la bonne valeur. Un précipité brun-rouge de jarosite apparaît.

Filtrer alors sur Büchner. La filtration est difficile, procéder par ajout de petits volumes et changer de filtre si besoin. Après filtration, la jarosite est éliminée, la solution obtenue est bleue. Prelever environ 0,5 mL de la solution et les mettre dans un tube à essai. Ajouter alors quelques gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium. Comparer alors la couleur avec le tube précédent et conclure sur l'efficacité de la précipitation du fer.

II.3 Cimentation : élimination du cuivre

La présence des ions Cu^{2+} , caractérisée par la couleur bleue de la solution peut également être mise en évidence, dans un tube à essais, à l'aide d'ions I^- . Sur un prélèvement de quelques ml de solution, verser quelques gouttes de solution de KI. La réaction suivante a lieu :



La présence de Cu est caractérisée par l'apparition de la couleur brune du diiode (qui en présence d'empois d'amidon donne une coloration bleue) et la formation d'un précipité blanc d'iodure de cuivre (I), CuI qui en présence du diiode et des ions Cu^{2+} , apparaît vert-jaune. Pour mettre en évidence la présence des ions Cu^{2+} , on peut aussi ajouter, au prélèvement de solution, quelques gouttes de solution concentrée de NH_3 . Il se formera simultanément un précipité blanc de Zn(OH)_2 et un précipité bleu de Cu(OH)_2 , ce dernier étant soluble dans un excès de NH_3 concentré en donnant un complexe bleu, caractéristique des ions Cu^{2+} (cf. manipulation I.A) .

Après élimination des ions fer (III), ajouter environ 0,3 g de zinc en poudre. Après quelques secondes d'agitation, filtrer. La coloration bleue de la solution disparaît. Les tests précédents montrent l'absence des ions Cu^{2+} .

II.4 Électrolyse : obtention du Zinc pur

Avant électrolyse, la présence, dans la solution, des ions Zn^{2+} peut être mise en évidence, sur un prélèvement dans un tube à essais, en ajoutant une solution diluée de NaOH. Il se formera un précipité de Zn(OH)_2 , blanc, soluble, par formation d'un ion complexe, dans un excès de NaOH. L'électrolyse de la solution purifiée est réalisée entre une cathode en aluminium et une anode en plomb selon le schéma représenté sur la Figure 2. Peser la cathode avant l'électrolyse. On choisira un courant de fonctionnement de environ 200 mA.

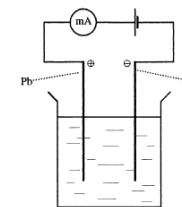


Figure 2 : Électrolyse de la solution de Zn^{2+} .

On observe un dégagement gazeux à l'anode (dioxygène) et le dépôt de zinc à la cathode. Ce dernier est difficilement visible en cours d'électrolyse. Il faut plusieurs dizaines de minutes pour constater visuellement la formation de ce dépôt. Après électrolyse, qui pour augmenter la quantité de zinc déposé peut durer plusieurs heures, rincer l'électrode à l'eau puis à l'acétone. Après séchage rapide dans une étuve, le zinc formé peut être pesé.

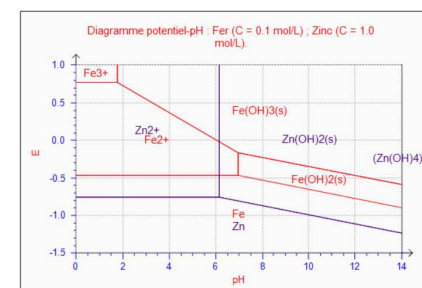
Rq : Après électrolyse, la solution peut être recyclée en début d'expérience pour dissoudre la calcine. Un ajout de solution d'acide sulfurique, 2 mol/L, sera peut-être nécessaire pour obtenir une solution de dissolution possédant un pH de départ adéquat (0,5 à 1).

Questions

1. A l'aide du diagramme E-pH expliquer l'intérêt de se mettre en milieu acide pour la dissolution de la calcine.
2. A l'aide du diagramme E-pH expliquer pourquoi on se place à $\text{pH} = 4,5$ pour la précipitation du fer.
3. Quel complexe se forme lors du test caractéristique du fer.
4. Que se passe-t-il lors de la cimentation ?
5. Calculer le rendement total d'extraction du zinc.

Données

Diagrammes E-pH superposés du Zinc et du Fer



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V vs. ENH} ; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V vs. ENH}$$

$$M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

III- UTILISATION DE LOGICIELS

III.A Cristallographie

L'étude sera faite à l'aide du logiciel chimgéné.

III.A.1 Limites

- Le modèle du cristal parfait est un modèle : en réalité, il existe de nombreux types de défauts (1D, 2D, 3D) qui viennent rompre la périodicité du cristal.
- De plus, la modélisation en classe préparatoire repose sur le modèle des sphères dures : en pratique, il y a un mélange des différents types de liaisons qui peut rendre difficile la définition d'un rayon atomique. Cela peut expliquer les différences constatées entre structure microscopique et observations macroscopiques.

Un cristal parfait correspond à un assemblage tridimensionnel d'une **maille** qui peut avoir différentes formes mais est toujours basée sur un objet à faces parallélépipédiques.

Il existe au total 7 manières de paver l'espace, et 4 types de réseaux. L'ensemble des possibilités correspond à ce que l'on appelle les réseaux de Bravais, qui sont au nombre de 14.

III.A.2 Protocole

Étude de la maille CFC

La maille CFC correspond à un maillage de compacité maximale dans lequel il y a trois types d'empilements de plans.

Maille

- Ouvrir Chimgéné et aller dans « Simulation > Cristallographie »
- Ensuite, cliquer sur « Collection » puis [00] Réseaux de Bravais > Modèle cubique faces centrées
- Choisir 1 translation selon x, y et z.
- Observer les tangences entre atomes et en déduire une relation entre le paramètre de maille ($a = b = c$) et le rayon des atomes ($a\sqrt{2} = 4r$).

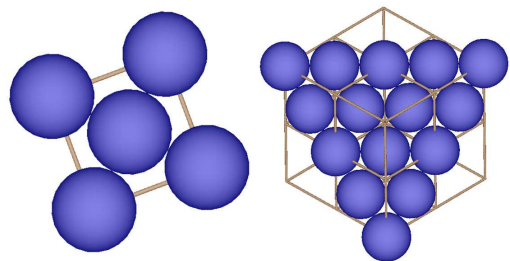


Figure 3 : À gauche, tangence des atomes selon une des faces du cube, à droite, plan d'empilement.

- Vérifier cette relation en allant dans « Simulation > Cristallographie » puis « Simulation étudiée ». Dans l'onglet « Réseau », il y a la valeur de a et dans l'onglet « Motif » la valeur du rayon correspondant.

Empilement

- Pour visualiser les empilements d'atomes, tracer 2 mailles dans toutes les directions (translation selon x, y et z)
- Tracer puis cliquer sur « Options » en haut à droite
- Choisir $x + y + z = 2$ « Isoler » et validez. Cela permet de voir un plan complet (Figure 3).

On peut alors voir que dans le plan, chacun des atomes est entouré de 6 voisins.

- Il est aussi possible de choisir « Étêter » pour tracer ce plan et ceux qui sont au dessus, l'option « Colorier » pour $x + y + z = 1$ et $x + y + z = 0$ permet de mieux matérialiser les différents types de plan. On peut alors voir que l'atome violet ne se superpose à aucun des atomes bleus.

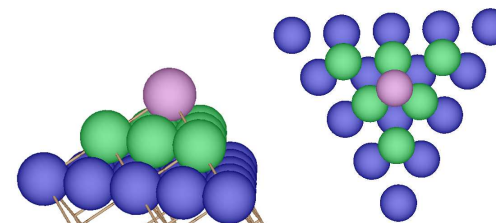


Figure 4 : Les trois types de plans de l'empilement compact de type CFC. À droite, le rayon des sphères a été réduit (clic droit en dehors de la maille Affichage > Rayons représentés à > 75 %) et le contour de la maille a été enlevé (Clic droit > Affichage > Contour de la maille > non représenté).

Coordinnence, compacité, masse volumique

- Pour voir la coordinnence, il est possible de faire un clic droit sur un atome au centre des atomes représentés > Voisins de l'atome
- Dans la fenêtre qui apparaît, il est alors possible de cocher tous les atomes plus proches voisins (70,7 pm) et décocher tous les autres (Figure 5).

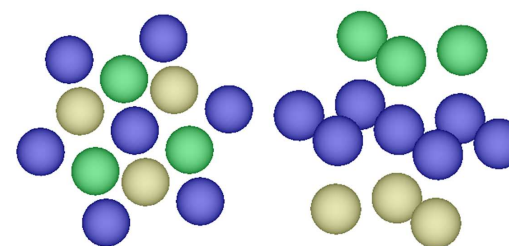


Figure 5 : Coordinnence d'un atome dans la maille CFC. On peut voir que les groupes de 3 atomes au dessus et au dessous du plan sont tournés de 60° l'un par rapport à l'autre.

- Pour la compacité, il est possible de calculer la valeur théorique et la comparer à la valeur donnée par le logiciel (Simulation, cristallographie, Simulation étudiée > Compacité)
- Il est maintenant possible d'ouvrir une structure réelle (Simulation > cristallographie > Collection > 02 Cubique face centrée > Fer (gamma))

- Sur cette structure, on peut calculer la masse volumique théorique et la comparer à la masse volumique du cristal réel. (au passage, noter la valeur de la compacité qui n'est pas égale à la valeur théorique).
- Il est possible d'avoir une structure cfc non compacte : Ouvrir le "modèle carboglace" pour voir que la compacité n'est alors que de 4 % !

Sites octa et tétraédriques

- Revenir à la maille idéale et cocher « Affichage des sites tétraédriques » ;
- Faire un clic droit : Sites > Montrer un site tétraédrique puis Sites > Tracer et activer les différentes option pour matérialiser le site

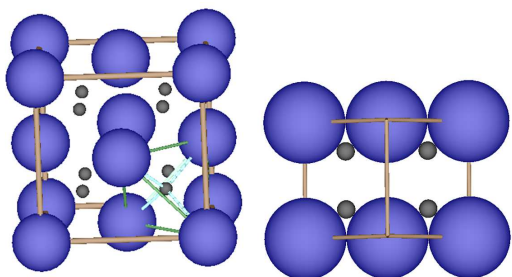


Figure 6 : Représentation d'un site tétraédrique et projection dans le plan de la grande diagonale du cube ($x + y = 1$), le rayon des sphères a été réduit (clic droit en dehors de la maille Affichage > Rayons représentés à > 75 %).

- Il est alors possible de retrouver la taille d'un site tétraédrique avec la condition correspondante : $\frac{\sqrt{3}}{4} = r_T + r$
- La même opération pour les sites octaédrique permet de trouver $2(r_O + r) = a$

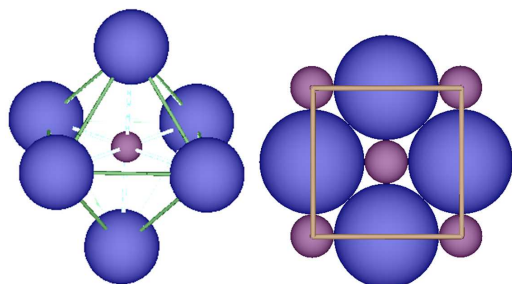


Figure 7 : Représentation d'un site octaédrique et projection dans le plan d'une face ($x = 0$ ou $x = 1/2$).

- Il est alors possible de regarder où peut se mettre un atome de carbone dans le réseau pour faire de la fonte (base d'un acier).

Autres systèmes

Il est possible de regarder la maille du fer α pour laquelle les sites tétraédriques et octaédriques sont déformés.

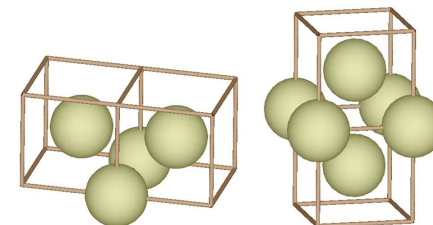


Figure 8 : Sites interstitiels pour une maille cubique centrée.

On peut également prendre des structures plus complexes (carboglase, alliage, cristal ionique) pour voir les tangences et structures.

Une autre possibilité est de montrer les positions d'insertion d'un atome de carbone pour faire des alliages (acier). Comparer le fer α (cubique centré) et le fer γ (cubique face centré), regarder une maille hexagonale qui correspond à un empilement compact avec seulement deux types de plans (le graphite en est dérivé mais est une structure non compacte).

III.A.3 Disponibilité du logiciel

Le logiciel chimigéné est gratuit et disponible ici :

<https://www.chimsoft.com/chimsoft/chimgene/telecharger-chimgene>

Cependant, il est possible de l'installer que sur des versions antérieures à windows 10. Il n'y a pas d'équivalents qui permettent de visualiser de manière aussi pédagogique les mailles et empilement. Vous pouvez trouver au cas par cas des animations sur internet. Sinon vous pouvez utiliser le logiciel vesta (gratuit également) qui vous permet de construire des mailles (je vous conseil alors de vous construire votre base de données). Un tutoriel est disponible en ligne (<http://eduterre.ens-lyon.fr/thematiques/mineraux-et-ressources-minerales/vesta/tutoriel-dutilisation-de-vesta>). Avec ce logiciel les visualisations des sites interstitiels et des empilement sont plus délicates. Vous pouvez également télécharger des structures réelles et les ouvrir sur Vesta. Il faut alors télécharger des fichiers en .cif, vous pouvez en trouver sur materials project (nécessite un compte donc il faut les télécharger avant le jour J) : <https://materialsproject.org>

III.B Dosages : utilisation de dozzaqueux et Chimigéné

III.B.1 Dozzaqueux

Le logiciel <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html> dozzaqueux est gratuit et multiplateforme.

III.B.2 Protocole

- Ouvrir le logiciel ;
- Dans bêcher, changer le volume pour 100 mL, cliquer sur rechercher une espèce (par identifiant ou synonyme) > "aspartique" cliquer sur acide aspartique introduire 0.135 g;

Attention, le logiciel travaille en concentration, donc si vous changez le volume, il faut mieux supprimer et recommencer car la concentration n'aura pas changé.

- Passer à burette, changer le volume maximal pour 25 mL;
- Ajouter de la soude (par formule brute > NaOH) dire que la soude sera à 0,1 mol. L⁻¹ ;
- Valider et passer au recensement, ici, il faut faire attention à ne pas trop prendre d'espèce (Na₂O par exemple)
- Valider et passer aux constantes de réaction. Il est alors possible d'avoir quelques valeurs thermodynamiques intéressantes ;
- Valider et lancer les calculs ;
- Choisir les courbes à tracer ;
- Définir la grandeur en abscisse : choisir le volume V ;
- Ajouter une grandeur en ordonnée : pH, joindre les points ;
- Ajouter une grandeur en ordonnée : concentration proton et toutes les espèces dérivées de l'acide aspartique, pour ces espèces, choisir « échelle droite »
- Il est ensuite possible de faire un export en png pour obtenir le résultat suivant.

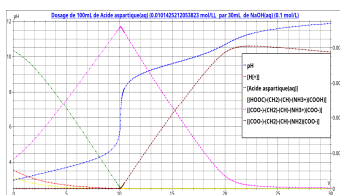


Figure 9: Dosage d'une solution d'acide aspartique par une solution de soude

Maintenant, simulez le titrage d'une solution de chlorure de sodium à 0,1 M par une solution de nitrate d'argent 0,05 M suivi par conductimétrie et potentiométrie (référence ECS).

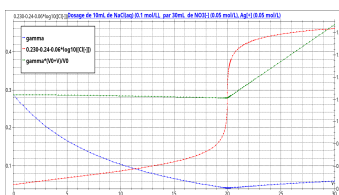


Figure 10 : Résultat avec la conductivité corrigée ou non et le potentiel mesuré à l'aide d'une électrode au calomel saturé.

III.B.3 Chimigné

Sur le logiciel chimigné : Simulation > Chimie des solutions > Dosage. Il existe une base de titrages déjà prêts (fer/permanganate, acide phosphorique, chlorure et iodures par l'argent). Par exemple pour l'exemple du dosage du mélange d'ions chlorure et iodure.

Pour superposer les courbes de répartition au dosage :

- Passer en mode graphique (en haut à droite).
- Aller dans Graphe 2D > Options > Axe YY
- Cocher Données particulières sur l'axe vertical secondaire > Choix de l'ordonnée > Pourcentages > Cocher les anions
- Puis Graphe 2D > Options > Légendes du graphe ;
- Pour tracer la conductivité au lieu du logarithme de la concentration en ion argent (potentiométrie) il faut aller dans Graphe 2D > Options > Axe Y > Conductivité > corrigée + non corrigée

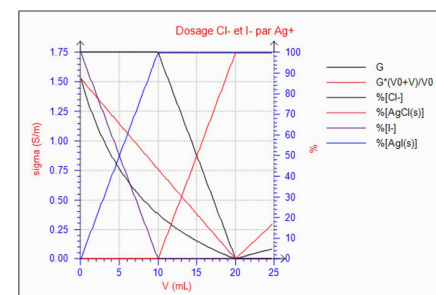


Figure 11 : Exemple de tracé d'un dosage d'ions chlorure et iodure avec Chimigné.

Au passage, il est aussi possible d'accéder aux différentes grandeurs thermodynamiques dans Simulation étudiée puis « Constantes d'équilibre » ce qui peut parfois être pratique pour retrouver une donnée thermodynamique.

Il est aussi possible d'avoir des courbes de solubilité dans les courbes par répartition en utilisant Simulation étudiée > Précipitation > Axe en pH > Tracer Al3+ > Choisir log (s) > Tracer.

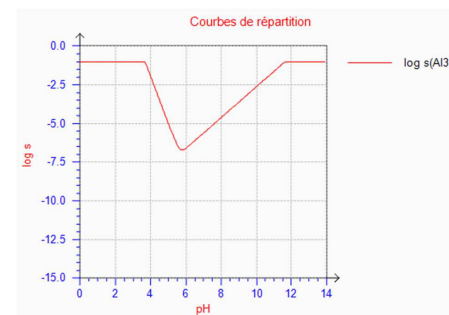


Figure 12: Logarithme de la solubilité d'une solution d'ion aluminium en fonction du pH.

III.B.4 Le mot de la fin

Chaque logiciel a ses avantages et ses inconvénients (pas de potentiel directement avec dozzaqueux, utilisation moins intuitive mais quelques fonctions utiles, graphiques moins

esthétiques et paramétrables, base de donnée plus limitée sous chimgéné). Bref, si vous voulez vous servir de l'un ou de l'autre, il faut essayer.

III.C Tracé d'un diagramme potentiel-pH

III.C.1 Chimgéné

Toujours avec .. Chimgéné. Il faut aller dans

- Simulation > Chimie des solutions > Potentiel-pH ;
- Simulation étudiée > Ajouter un système redox > Fer > Prendre une concentration atomique voulue > Ajouter le système > Valider > Tracer

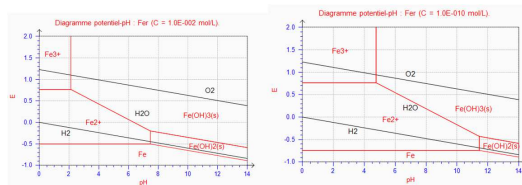


Figure 13 : Deux diagrammes pour le fer avec une concentration de trace diff. rente.

Il est possible de déplacer les légendes en mode vectoriel, choisir la convention de tracé ou la pente dans « Options de calcul », avoir l'équation des droites dans « Résultats » et avoir le diagramme avant ou après dismutation. De même, on peut superposer différents diagrammes potentiel-pH pour les combiner entre eux. Il est toujours possible d'avoir accès à certaines données thermodynamiques dans l'onglet Simulation étudiée.

III.C.2 Alternatives

Vous pouvez utiliser Materials Project (<https://materialsproject.org>) pour générer des diagrammes E-pH en fonction de la concentration de travail. Vous aurez besoin d'un compte donc il faudra créer votre base de données avant les oraux. Pour créer un diagramme E-pH, il faut choisir l'option Pourbaix dans la barre de menu du haut (Figure 14) et choisir l'élément voulu. Les couples de l'eau sont automatiquement ajoutés en pointillés.

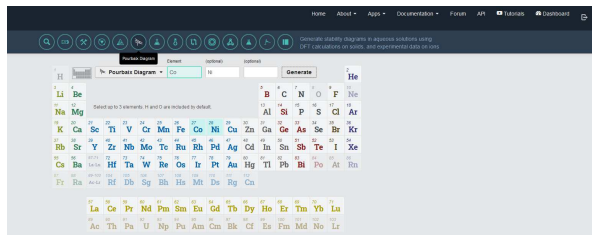


Figure 14 : Choix du menu sur le site materials project pour tracer des diagrammes E-pH.

III.D Traitement d'incertitudes : Utilisation du logiciel GUM-MC

Vous pouvez trouver le logiciel sur http://jeanmarie.biansan.free.fr/gum_mc.html

Le logiciel vous permet de combiner des incertitudes de type B (sur des mesures uniques) ou de type A (sur des mesures répétées).

L'utilisation du logiciel est assez intuitive, il suffit de suivre les consignes étape par étape.

Après avoir exprimé l'expression de la valeur calculée vous aurez à donner les incertitudes sur les grandeurs d'entrée.

Par exemple, considérant une relation de titrage simple :

$$C_{\text{titre}} = C_1 * \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{titre}}}$$

On considère que la solution titrante est une solution commerciale à 1,0 mol.L⁻¹ et que sa concentration est connue sans incertitude. Le volume de fin de titrage est obtenu en réalisant 5 fois le titrage, on obtient les valeurs résumées dans le tableau ci-dessous. Pour le volume prélevé $V_{\text{titre}} = 10,0 \text{ mL}$ on considérera une distribution triangulaire avec intervalle type de 0,1 mL.

Exp n°	V_{titre} (en mL)
1	9,5
2	9,6
3	9,4
4	9,6
5	9,6

La force du logiciel est dans l'étape suivante, en effet on peut alors visualiser la contribution des différentes sources d'incertitudes (Figure 15) ce qui vous permet de discuter de l'optimisation éventuelle du protocole.

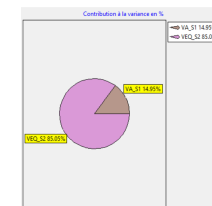


Figure 15 : Visualisation de la contribution des différentes incertitudes sur le résultat

Dans l'onglet intervalle de confiance vous pouvez visualiser le résultat présenté en fonction des différents taux de confiance.