

# ChimGéné 1.3

# Guide d'utilisation

Auteur : Alain DEMOLLIENS Lycée Carnot - Dijon avec la collaboration de B. DIAWARA Ecole de Chimie de Paris



INOVASYS 16 rue du Cap Vert 21800 Quétigny Tel : 03-80-71-92-02 Fax : 03-80-71-92-03 Email : inovasys@inovasys.com Web : www.inovasys.com

# Sommaire

I - Présentation du logiciel : prise en main de ChimGéné	
1. Simulations proposées	
2. Premier aperçu de la page graphe (2D)	
3. Les outils de ChimGéné	
II - Fonctions graphiques « avancées »	
1. Réseau de courbes	
2. Graphe 3D	
3. Utilisation du graphe (2D) en « Mode vectoriel »	
III - Compléments sur l'utilisation du logiciel	
1. Mode élève et mode professeur	
2. Echanges avec le « monde extérieur »	
3. Collections	
4. Bases de données	
IV - Les simulations dans ChimGéné	
1. Dosage	
2. Courbes de répartition	
3. Diagramme potentiel-pH (ou pX)	
4. Courbes intensité-potentiel	
5. Etude expérimentale d'une cinétique	
6. Etude cinétique d'un mécanisme	
7. Etude thermodynamique d'un équilibre	
8. Calorimétrie	
9. Diagramme d'Ellingham	
10. Diagramme binaire	
11. Spectroscopie	
12. Cristallographie	
V - Conclusion	

# I - Présentation du logiciel : prise en main de ChimGéné



Lors du chargement de ChimGéné, on se trouve devant la page d'accueil.

Sur la colonne de gauche on choisit de travailler soit sur une simulation (option sélectionnée par défaut dès l'ouverture), soit sur un graphe, soit sur un des outils proposés.

#### 1. Simulations proposées

#### a) Choix de la simulation

Si l'on souhaite faire une simulation on doit choisir dans la colonne de droite le domaine que l'on étudie en cliquant sur l'onglet correspondant : chimie des solutions, cinétique, thermodynamique, spectroscopie ou cristallographie puis ensuite sur le module de simulation souhaité.



#### b) Présentation générale d'un module de simulation

Lorsque l'on a sélectionné un module de simulation (par exemple, ici, l'étude expérimentale d'une cinétique) on se retrouve face à la page « Etude expérimentale d'une cinétique ». Nous devons maintenant définir ou choisir une simulation.

Module ? Simulation étudiée		Collection	Accueil
Sim - Conditions initialized			Cinétique
			AKB
Grande Transmitting			Etude exp.
			B+C+D D+E+B
Grante			Mécanisme
Outils Etude de la cinétique :			
Valeur initiale : 0.000 Valeur (temps infini) : 0.000	(en )		
Temps maximum de la simulation : 10 s			
Réseau Graphe 3D	Résultats	Mémorisation 🔻	Thermo.
Graphe particulier	Calcul ponctuel	Options calcul	Spectro
	C		
rourraide, appuyez sorre	Linetique	Prof.	

(i) Définir ou accéder à une simulation

Dans le bandeau du haut de la page se trouvent trois boutons :

? Simulation étudiée	Collection

permet d'accéder à l'aide en ligne du logiciel. On le retrouve sur les différents modules et dans les boîtes de dialogue.

**Collection...** permet d'accéder à une simulation enregistrée. Nous reviendrons ultérieurement sur les collections mais c'est, pour s'initier au logiciel, un moyen simple d'accéder à des exemples de simulation.

Simulation étudiée... permet de définir ou de modifier les caractéristiques « intrinsèques » de la simulation que l'on souhaite étudier (comme choix des espèces, équation chimique, propriétés thermodynamiques, constantes mises en jeu, loi de vitesse...).

On peut, bien sûr, lorsque l'on a réalisé une simulation l'enregistrer et y accéder par la suite.

Cliquons par exemple sur collection, puis sur la case 庄 à gauche de 🔁 Expérience puis choisissons l'exemple « Hydrolyse du saccharose ».

En validant la boîte de dialogue Utiliser la sélection en cours en bas à droite, on retourne à la page simulation avec, cette fois l'exemple de l'étude de la conductivité lors de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

- Expérience
   Saponification de l'acétate d'éthyle
   Hydrolyse du saccharose et toc
   Oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate
   Oxydation de l'ion iodure par l'ion fer III
   Hydrolyse du chlorure de teriobutyle
  - Décomposition de l'eau 🖑 génée
  - Décomposition de N205

#### (ii) Modifier des paramètres de la simulation

Sur la partie centrale de la page simulation, on peut changer un certain nombre de paramètres qui ne remettent pas en cause les caractéristiques « intrinsèques » de la simulation.

Ici, on peut ainsi modifier les concentrations initiales, la température, la durée de la simulation

Conditions initiales :         RCI         +         H20         >         ROH         +         H+         +         CI-           [C (initiale) (mol/l ♥         1.000         1.000         0.000	
Unité de temps : seconde 💌 Température : 25 🔭	
Etude de la cinétique : Etude de la conductivité de la solution Velue itàlida = 0.000, Velue (large 1562, 40.000, (m. 1920, 1921))	
Valeur initiale : U.UUU Valeur (temps initin) : 42.500 (en mS/mol ) Temps maximum de la simulation : 10 s	

Si, par contre, on souhaite consulter ou modifier les caractéristiques « intrinsèques » il faut cliquer sur le bouton Simulation étudiée...

ractéristiques de la cinéti	que étudiée				?
om de la réaction : Hydrolyse	du chlorure de tertio	butyle			Nouvelle simulation
Equation bilan :					
Equation bilan : RCI +	H2O -> ROH + H+ +	Cŀ			
	Béa	ction homogène en s	olution		
	C Béa	ction homogène en r	have daz		
	C Rés	otion hótárogàna	naso gaz		
	i nea	cuon neterogene			
Loi de vitesse :					
V = K(rici)					
Constantes de vitesse à :	25 °C 💌	en : seconde	Constante	Valeur	Ea (kJ/mol)
			k	0.210	100.0
Choix de la grandeur étudiée ::					
		E	Valera		
Etude de la conductivité de	a solution	BOH	0.000		
		H+	35.000		
		Cŀ	7.600	-	

#### (iii) Simuler

Les simulations qui ne demandent pas de représentation graphique sont, en général, effectuées automatiquement lors de la modification d'un paramètre (par exemple, le bilan de la réaction est mis à jour lors d'un changement de température dans l'étude thermodynamique d'un équilibre).

Pour la plupart des simulations, une représentation graphique est souhaitée. Il faut cliquer sur le bouton « Tracer » dans le bandeau du bas. Les calculs nécessaires sont alors effectués et l'on se trouve automatiquement dans la page graphe.



# 2. Premier aperçu de la page graphe (2D)

Lorsqu'on accède à la page graphe après avoir cliqué sur le bouton « Tracer », une grandeur par défaut est systématiquement affichée (ici la conductivité en fonction du temps). La grandeur tracée pourra, bien sûr, être modifiée par la suite.



La partie centrale contient l'équivalent d'une feuille de papier A4 (orientée verticalement par défaut) sur laquelle apparaît la simulation souhaitée. C'est sur cette zone que l'on travaillera par la suite pour enrichir le graphe.

Le bandeau gauche, qui n'a pas changé permet de permuter entre la page simulation **Sim** et la page



/ Le bouton graphe 2D permet d'accéder à la page graphe sans effectuer aucun calcul.

Si on passe par la page simulation pour consulter les caractéristiques de la simulation, c'est ce bouton qu'il faut prendre l'habitude d'utiliser car on ne remet pas ainsi en cause l'enrichissement du graphe.

Si on change un des paramètres de la simulation, on doit cliquer sur le bouton « Tracer » dans le bandeau du bas de la page simulation pour que ces modifications soient prises en compte. Toute mise en forme du graphe sera alors supprimée.

#### b) Mode « Graphique » et mode « Vectoriel »



L'utilisation, par défaut, de la page du graphe est le mode graphique dans lequel on peut changer la présentation du graphe, traiter les données à tracer ou utiliser des outils particuliers.

L'autre mode est le mode vectoriel qui permet d'enrichir le graphe par des zones de texte, des flèches, des cadres... mais qui permet surtout de modifier les dimensions de la zone de graphe ou de choisir plusieurs graphes sur la même page. Il est recommandé d'enregistrer 🔲 le fichier en cours avant de passer en mode vectoriel.

# c) <u>Options du graphe</u>

Un clique droit dans la zone du graphe ou la sélection de l'onglet option dans la colonne de droite donne accès aux différentes boîtes de dialogue qui permettent de modifier le graphe ou de choisir les grandeurs à afficher.



« Présentation » permet de changer l'aspect général du graphe étudié : titre, libellé des axes, graduations...

« Axe Y » permet de spécifier quelle grandeur on souhaite représenter sur la graphe vertical principal (celui de gauche).

« Axe YY » permet, si on le souhaite, de représenter une autre grandeur sur l'axe vertical secondaire (celui de droite).

« Echelles » permet de modifier l'intervalle des grandeurs représentées sur les axes.

« Légendes » permet de modifier la légende des courbes affichées.

# (i) Dialogue « Présentation » du graphe

Présentation gén	érale du	graphe				<b>?</b> ×
Titre						
Affiché		Hydrolyse du chlorure de te	rtiobutyle			
Axes :						
Axe des abscisses :	t (s)	Etiquettes de graduation toutes les :	5 u	unités. Format :	Automatique	•
Axe des ordonnées (Y) :	Sigma (S/m)	Etiquettes de graduation toutes les :	1 u	unités. Format :	Automatique	•
🦳 Axe horizontal systématio	quement tracé poi	и у = 0				
Aspect général						
Couleur du fond : Affichage de la grille : Tirets						
Polices et couleurs utilisées pour l'écriture : du titre du libellé des axes des étiquettes de graduation						
?			Revenir	Annule	r Vali	der )

Lors du premier appel du tracé d'un graphe (ou après certaines modifications du contenu du graphe), un certain nombre de caractéristiques de l'affichage sont déterminées par défaut comme par exemple le titre, le libellé des axes, l'écart entre les graduations... cette boîte de dialogue permet d'affiner l'affichage souhaité.

Il est conseillé de faire d'abord toutes les simulations souhaitées avant de changer la présentation du graphe (par exemple, si on trace d'éventuelles données sur l'axe vertical secondaire YY, la présentation générale du graphe est parfois réinitialisée).

On peut préciser ici :

- le titre du graphe (si on en souhaite un) ;
- le libellé des axes ;
- le format (automatique par défaut) et l'écart entre les étiquettes de graduations sur les axes ;
- l'affichage éventuel d'une grille (dont l'écart entre les traits horizontaux et verticaux correspond à celui entre les étiquettes de graduation) ;

- la police et la couleur utilisée pour l'écriture du graphe, du libellé des axes, des étiquettes de graduation.
- (ii) Dialogue « Axe Y » du graphe

Le contenu de cette boîte de dialogue dépend, bien sûr, de la simulation en cours. Un certain nombre de traitements « classiques » des simulations envisagées sont proposées mais on peut aussi introduire une fonction personnelle. Ici, le tracé de Ln(Gfin -G) doit permettre de linéariser la courbe. On vous indique sur la page, comment nommer les différentes grandeurs liées à la simulation.

(iii) Dialogue « Axe YY » du graphe

De la même manière on peut préciser si l'on souhaite tracer une autre courbe liée à l'axe YY, axe vertical secondaire.

#### (iv) Dialogue « Echelles » du graphe

On peut ici si on souhaite avoir sur les axes des abscisses, des Y (et éventuellement des YY) une échelle automatique ou une échelle imposée entre des limites que l'on précise. Signalons toutefois qu'aucun calcul complémentaire n'est effectué. Si par exemple on dilate l'abscisse, on va augmenter la valeur du maximum du temps affiché, mais on ne va pas augmenter le temps maximum pour la simulation qui, lui, doit-être précisé dans la page simulation.

(v) Dialogue « Légendes » du graphe

Cette boîte de dialogue permet de préciser si l'on souhaite voir afficher ou non la légende des différentes courbes et de modifier celles-ci.

Un double-clique sur la légende de la courbe, à gauche, permet d'ouvrir une nouvelle boîte de dialogue.

Dans celle-ci, vous pouvez modifier individuellement la légende et le libellé de chacune des courbes.

On peut modifier la couleur, l'épaisseur et le type de tracé des courbes. Pour une épaisseur plus grande que 1, il est recommandé de conserver un trait continu.

On peut également faire apparaître une marque pour les différents points calculés. Cette option est surtout utile pour le tracé de points expérimentaux (c'est d'ailleurs, dans ce cas, le choix qui est pris par défaut).



Salisadori de l'axe verdear secondarie (11)
C Ne pas utiliser l'axe vertical secondaire
C Axe vertical secondaire identique au principal
Données particulières sur l'ave vertical secondair

	Courbe simulée à représenter :
	💿 G en fonction de t
1	

Echelle : abscisse : t-		
C Imposée		
Echelle : ordonnée prir C Automatique C Imposée M	ncipale (Y) : Ln(Gfin - G tinimum : 1.5	) Maximum :4
Echelle : ordonnée seo Automatique	condaire (YY) : Gamma	



Légende d'u	ne courbe	X
Libellé :	Gamma	
Courbe		Points
Trait :	Continu	Symbole : Aucun
Epaisseur	r: 1	
	A	perçu
?	Reve	nir Annuler Valider

Signalons que l'on peut accéder directement à cette boîte de dialogue en cliquant sur le trait de légende

sur la page du graphe :

Léo Sigma

On peut ainsi, en jouant sur les différentes options possibles, obtenir un graphe qui a l'allure suivante. Si vous êtes satisfait de votre graphe, enregistrez le document avant de passer à son exploitation.



#### d) <u>Les outils du graphe</u>

Un certain nombre d'outils sont proposés pour exploiter les résultats de la simulation. Vous y accédez, soit par un article du sous-menu « Outils graphiques » du menu « Graphe », soit par un clique droit dans la zone du graphe, soit encore en déroulant l'onglet « Outils » dans la colonne de droite. Pour quitter un outil sélectionné, soit on clique à nouveau sur son icône, soit on en sélectionne un autre.

(i) Outil « Curseur »



Lorsqu'on sélectionne l'outil « Curseur » la forme de celui-ci change — et ses coordonnées apparaissent dans la barre d'état (en bas à gauche de la fenêtre de l'application). Graphe n° 1 : [temps (secondes) = 7.5 : Ln(Gfin - G) = 2.760]

On quitte l'outil « Curseur » soit en cliquant à nouveau sur l'icône de l'outil soit en en sélectionnant un autre.

#### (ii) Outil « Traits de rappel »

Avec cet outil, on peut faire apparaître des traits de rappel sur le graphe. Le curseur change puis lorsque vous cliquez sur la zone du graphe (tout en laissant le bouton gauche enfoncé) un trait de rappel vertical et un autre horizontal (relié à l'axe des Y) apparaît. Lorsqu'on relâche le bouton de la souris, les traits sont tracés et abscisse et ordonnée (Y) sont affichées sur la graphe.

Pour sélectionner à nouveau des traits de rappel, il faut (l'outil « Traits de rappel » toujours sélection-

né) se placer à côté d'un des points précédemment choisis, le curseur se transforme en - En cli-

quant (clique gauche) et en déplaçant à nouveau la souris on peut alors modifier la position des traits de rappel. Si on effectue un clique droit, un menu contextuel permet de supprimer les traits de rappel sélectionnés ou de changer des caractéristiques de l'affichage (épaisseur et couleur des traits).

(iii) Outil « Droite »



Cet outil permet de superposer une droite sur le graphe et d'afficher éventuellement son équation. L'outil sélectionné, un premier clique dans

la zone du graphe permet de positionner le premier point. Puis, tout en maintenant le bouton gauche de la souris, on déplace le second point sur le graphe (l'équation de la droite est mise continuellement à jour

Affichage
C Rien de particulier
C Indice de la droite
Equation de la droite (liée à la droite)
C Equation de la droite (zone de texte vectorielle)
Equation écrite sous la forme : Ln(Gfin · G) = pente * temps (sec + ord

dans la barre d'état). Lorsqu'on relâche le bouton de la souris la droite est tracée.

On peut, comme précédemment modifier la position de la droite ou par un clique droit sur une de ses extrémités soit la supprimer soit ouvrir une boîte de dialogue sur les propriétés de cette droite. Outre le choix de l'épaisseur et de la couleur du trait, on peut surtout demander d'afficher l'équation de la droite sur le graphe. Cette équation peut soit être liée directement à la droite (elle est alors écrite au milieu de cette dernière) soit apparaître dans le graphe sous forme de zone de texte vectorielle que l'on peut alors placer où on le souhaite sur le graphe. Si on change la position de la droite, l'équation de celle-ci est mise à jour.

Pour l'instant, l'équation de la droite est obligatoirement liée à l'axe vertical principal (Y).

(iv) Outil « Tangentes »



Cet outil permet de tracer la méthode des tangentes sur une courbe de dosage. Cliquez sur le point de la courbe où doit passer la tangente puis déplacez la souris en maintenant le bouton appuyé : une droite apparaît et son orientation suit les mouvements de la souris. Relâchez la souris un fois que l'orientation est correcte. Cliquez ensuite sur la souris, une droite

parallèle à la première apparaît. Positionnez la comme vous le souhaitez en déplaçant la souris puis relâchez celle-ci : le logiciel trace alors une droite parallèle équidistante des deux premières.

A l'aide des croix qui apparaissent au milieu et à l'une des extrémités de la première droite, vous pouvez modifier l'orientation de l'ensemble des trois droites. A l'aide de la croix qui est au milieu de la troisième droite, vous pouvez modifier son positionnement par rapport à la première droite. En cliquant sur les croix aux extrémités de la droite et le bouton droit de la souris vous avez accès à un menu contextuel qui permet d'effacer la tangente sélectionnée ou de modifier ses caractéristiques (couleur et épaisseur du trait).

(v) Outil « Abaques »



Cet outil fonctionne comme l'outil « Droite » à la différence près que l'origine de la droite est fixée systématiquement en (0, 0). La pente de la droite est affichée. Un clique droit permet de supprimer l'abaque ou d'accéder à une boîte de dialogue afin de préciser les propriétés de l'abaque. Dans le cas d'un diagramme d'Ellingham, on peut ainsi convertir la pente

directement en la valeur de  $p(O_2)$  correspondante. La pente de la droite peut apparaître soit liée à la droite, soit dans une zone de texte vectoriel.

(vi) <u>Outil « Parallèles »</u>



Cet outil fonctionne comme l'outil « Droite » à la différence que l'on obtient le tracé d'une droite horizontale. Si de plus des ordonnées négatives apparaissent sur l'axe Y, on obtient le tracé de deux droites parallèles d'ordonnées opposées. On peut ainsi, dans le cas d'étude de la cinétique d'oxydo-réduction, tracer deux horizontales correspondant à la même valeur

absolue pour l'intensité d'oxydation et de réduction.

(vii) Outil « Moments »



Dans l'étude d'un diagramme binaire, cet outil permet, lorsque le curseur se trouve dans un domaine biphasé de tracer une horizontale. La position du curseur, correspondant aux coordonnées du système étudié, est matérialisé par une croix lorsque l'on relâche le bouton de la souris

Lorsqu'on place ensuite la souris sur la croix, on peut par un clique droit faire apparaître un menu contextuel qui donne accès en particulier à une boîte de dialogue affichant les résultats obtenus lorsqu'on applique le théorème des moments chimiques en ce point.

Théorème des moments chimiques pour le système sélectionné	?×
لمرتبع المرتبع	
Couleur : Epaisseur : 1 🚊	
Application du théorème des moments chimiques (fraction molaire en HNO3)	
Pour : 100 mole(s) de mélange de fraction molaire globale : 0.17	
on obtient :	
39.18 mole(s) de gaz (x = 0.08	)
60.82 mole(s) de liquide (x = 0.24	)
? Revenir Annuler Valid	er )

(viii) Outil « Résultats »



Ce n'est pas vraiment un outil mais l'accès à une boîte de dialogue qui regroupe les équations des différentes droites tracées sur le graphe ainsi que l'application du théorème des moments chimiques pour les différents systèmes choisis.

# 3. Les outils de ChimGéné



En cliquant, dans la colonne de gauche, sur l'icône « Outils », on peut accéder aux trois outils actuellement proposés pour travailler avec ChimGéné. Le choix se faisant alors dans la colonne de droite. Par défaut, à l'ouverture c'est le calculateur qui est proposé. Les deux autres outils proposés sont un mini-tableur et une classification périodique.

a) Louth « Calculateur »
--------------------------

P Effacer	Constante	s :
•a=2; a=2	Ajout / Su	uppression / Modification
<pre>* (x, y) = x 'y/(x+y) ((a, 3.0)</pre>	Nom pi R T0 Nav q Fonctions Ajout / Su P Calcu Graph Calcu Carbin Cinéti Math. P Fonct Retourne correspon 2	Valeur 3.1425927 8.314 273 6.023e23 1.6e-19 uppression / Modification Inique e que nergieActivation no. ion utilisateur tivation(T1, T2, k1, k2) l'énergie d'acivation dante



Le calculateur apparaît comme une zone d'édition dans laquelle on peut introduire une opération, une fonction... Celle-ci est évaluée lorsque l'on valide la ligne en cours par « Return » puis le résultat est affiché.

\* L'opérateur « = » correspond à l'affectation de la valeur numérique au nom de la variable :

	• a • lo	a=2 og10(a)	a = 2 0.30103	-	
<b>T</b> 1 (	Constantes :		1 1 4 4		1
Le bouton	Ajout / Suppression / Modifica	ation	la zone des constantes	permet d'acceder à une boite	e de

dialogue pour la gestion des constantes intégrées au calculateur. Des constantes ainsi définies seront disponibles lors d'une utilisation ultérieure du logiciel.

\* L'opérateur « = » permet également de définir ses propres fonctions au niveau du calculateur :



dialogue pour la gestion des fonctions intégrées au calculateur. Des fonctions ainsi définies seront disponibles lors d'une utilisation ultérieure du logiciel.

- \* On peut aussi :
- dans un calcul faire référence au résultat précédent par l'intermédiaire du caractère # :

• 3*2	e
• 2+#	0
e ogt(#)	8
• sqr((#)	2.82843

- définir une fonction dont la valeur de retour dépend d'une condition en suivant la syntaxe suivante :

f(paramètres) = condition ? (retour si condition vérifiée) : (retour si condition non vérifiée)

• $f(x) = x > 0 ? 3^{*}x : 4^{*}x$	f(x) = x>023*x 4*x
• f(2)	6
• f(-2)	°
	-0

b) L'outil « Tableur »



Cet outil permet principalement le traitement de résultats expérimentaux. Ce n'est pas à proprement parler un tableur mais plutôt un « colonneur » puisque les calculs sont effectués par colonne, de la même façon pour toutes les lignes. (i) Tracer de points « expérimentaux »

Soit ici l'exemple de points relevés lors de l'étude du dosage d'un acide faible par une base forte. Dans la zone d'édition (en jaune) on introduit les différentes valeurs correspondant au volume et au pH. On note, si besoin, dans la première ligne de la zone grisée le nom de la colonne (V et pH ici). Dans la ligne « Axe » on indique si on souhaite, ou non, tracer la grandeur correspondante et s'il s'agit de l'abscisse ou de l'ordonnée (Y ou YY).

Dans la ligne « Fonction » on peut faire calculer la colonne en fonction d'autres colonnes. Ici, par exemple, on calcule la fonction de Gran pour ce dosage. Nous avions défini cette fonction dans le calculateur, nous pouvons l'utiliser ici avec, comme argument le nom de la grandeur V, pH... (et non pas l'entête de colonne A, B, C...).

	A	В	С
Grandeur :	V	pН	Gran
Axe :	Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) Ordonnée (YY)	Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) Ordonnée (YY)	Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) Ordonnée (YY)
Fonction :	<b>•</b>	▼	gran(V,pH) 🔹 💌
Résultat :			
1	0.000	2.700	0.000
2	2.000	3.400	7.962E-004
3	4.000	3.700	7.981E-004
4	6.000	4.000	6.000E-004
5	8.000	4.200	5.048E-004
6	10.000	4.400	3.981E-004
7	12.000	4.700	2.394E-004
8	14.000	5.100	1.112E-004
9	15.000	5.400	5.972E-005
10	15.500	5.700	3.093E-005
11	16.000	8.400	6.240E-008
12	16.500	11.100	0.000
13	17.000	11.400	0.000
14	18.000	11.700	0.000

Il nous reste alors à cliquer sur le bouton « Tracer » en bas et les courbes apparaissent sur la page du graphe.

Un certain nombre de fonctions sont prédéfinies. Parmi celles-ci, signalons la fonction régression qui permet d'effectuer une régression linéaire. Par exemple, ici, on peut effectuer une régression linéaire sur la fonction de Gran. Au départ, nous sommes, en toute logique, loin d'avoir un bon coefficient de corré-

	A	В	С	D
Grandeur :	V	pН	Gran	
Axe :	Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) Ordonnée (YY)	Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) Ordonnée (YY)	Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) • Ordonnée (YY)	<ul> <li>Non tracé Abscisse Ordonnée (Y) Ordonnée (YY)</li> </ul>
Fonction :	-	-	gran(V,pH) 🔹 💌	Regression(Gran, V) 🔹 💌
Résultat :				pente = -3.254E-005 ord = 6.198E-004 R^2 = 0.51492
1	0.000	2.700	0.000	<b>Y</b>
2	2.000	3.400	7.962E-004	<b>T</b>

lation. Manifestement la droite que nous cherchons doit exclure au moins le premier point et ceux après l'équivalence. Il suffit de décocher les points dont on ne veut pas gran(V,pH) • Regression(Gran, V)

tenir compte et la régression est à nouveau effectuée donnant alors de bien meilleurs résultats. Les valeurs « pente » et « ord » de la dernière régression effectuée sont mémorisées et peuvent être ensuite utilisées dans le calculateur (même si la précision est illusoire !)

Veq := -ord/pente	
	15.8495220478
pKa := -log10(-pente)	
	4.1880143664

gran(V,pH) 🔻	Regression(Gran, V) pente = -6.486E-005 ord = 1.028E-003 R^2 = 0.99445
0.000	
7.962E-004	
7.981E-004	<b>I</b>
6.000E-004	<b>I</b>
5.048E-004	<b>I</b>
3.981E-004	<b>I</b>
2.394E-004	<b>I</b>
1.112E-004	<b>I</b>
5.972E-005	<b>I</b>
3.093E-005	<b>I</b>
6.240E-008	
0.000	

Un clique droit sur l'entête des colonnes (A, B, C...) ou des lignes (1, 2, 3...) ou l'utilisation des boutons en bas de la page du tableur permet d'insérer ou de supprimer des lignes, des colonnes...

(ii) Gestion des lignes et des colonnes

Le bouton	Effacer	dans le bandeau bas du tableur permet d'effacer le contenu du tableur.



lement modifier le formatage des données dans une colonne grâce à une des options du menu déroulant « Colonnes ».

On peut aussi accéder à ces menus déroulants à l'aide d'un clique droit dans la zone d'entête de lignes ou de colonnes du tableur.

1	0
2	1
3	Supprimer la ligne
4	Insérer une ligne avant
5	Insérer une ligne après
0	····

В		1
	Format	
<ul> <li>Non tr</li> <li>Abscis</li> <li>Ordon</li> <li>Ordon</li> </ul>	Supprimer la colonne 😽	
	Insérer une colonne avant Insérer une colonne après	

Couper

Copier Coller

Compléter

Choix proposés lorsqu'on clique (clique droit) sur un des numéros de lignes 1, 2, 3...

Choix proposés lorsqu'on clique (clique droit) sur un des libellés de colonnes A, B, C...

Dans le tableur comme dans un certain nombre de tables il est possible de créer rapidement une suite de valeurs également réparties dans une colonne. Soit on édite la première et la seconde cellule, on sélectionne la zone que l'on souhaite créer et grâce à un clique droit on fait apparaître un menu déroulant avec possibilité, entre autre d'incrémenter les valeurs sur toute la zone. On peut aussi choisir la première et la dernière valeur dans la zone et compléter les cellules intermédiaires.

#### c) Outil « Classification périodique »

43

Recopier vers le bas Incrémenter



1

Cet outil permet l'affichage d'une classification périodique. Lorsqu'on clique sur un des éléments, une boîte de dialogue avec quelques propriétés de celui-ci apparaît.

# II - Fonctions graphiques « avancées »

# 1. <u>Réseau de courbes</u>

Dans certaines simulations (actuellement dosage, étude expérimentale d'une cinétique, étude d'un mécanisme, étude d'un équilibre thermodynamique) on peut accéder au tracé d'un réseau de courbes à l'aide du bouton Réseau... dans le bandeau du bas de la page simulation.

Soit par exemple, pour l'équilibre de la synthèse de l'ammoniac le tracé d'un réseau de courbe  $\xi_{eq}(T)$ 

Charles de Basedenne é a s	Augment à Péquilitre	-			
Choix de l'ordonnee :	Avancement a requilible				
<ul> <li>Undurinée criuisie</li> <li>In (ordonnée)</li> </ul>					
C 1/ordonnée					
C fonction personne	le de l'ordonnee				
in abscisse : Choix de l'abscisse :	Température	variable de :	300	à: 600	
abscisse choisie					
🔿 In (abscisse)					
In (abscisse) 1/abscisse					
<ul> <li>In (abscisse)</li> <li>1/abscisse</li> <li>fonction personne</li> </ul>	le de l'abscisse				

pour différentes valeurs de p. Dans le module « Etude d'un équilibre », on peut choisir dans la collection l'exemple de la synthèse de l'ammoniac (ou bien sûr, créer la simulation). En cliquant sur le bouton « Réseau... » on accède à une boîte de dialogue qui permet de définir ce que l'on souhaite obtenir.

Le contenu de la partie « Grandeur étudiée » est tout à fait similaire à celui que l'on obtient dans la boîte de dialogue « Axe Y » de la page graphe.

Grandeur étudiée Paramètre(s) variable(s)

Nombre de co
 Par pas de :

Pr

La seconde partie « Paramètres variables » permet de choisir ce paramètre. Si un seul paramètre évolue de façon linéaire, on sélectionne ce paramètre dans la liste déroulante et on précise son domaine de variation ainsi que le nombre de courbes (ou l'incrément) souhaité.

Si l'on souhaite faire varier plusieurs paramètres ou si, comme ici, on souhaite étudier l'influence de p pour p = 1; 2; 5; 10 et 20 bars, on doit sélectionner la ligne « Paramètres avancés » dans la liste déroulante. On précise alors le nombre de courbes souhaitées. En cliquant sur la bouton « Compléter », on recopie la

 Out
 Grandeur étudée
 Paramètre(s) variable(s)

 e
 p
 Summitive survivée

•

ramètres avai	ncés	•	5	courbes		Comp	bléter
Température	Pression	Volume	n(N2)initial	n(H2)initial	n(NH3)initial	Avancement	
500.000	1.000	1.000	1.000	3.000	0.000	0.000	
500.000	2	1.000	1.000	3.000	0.000	0.000	
500.000	5	1.000	1.000	3.000	0.000	0.000	
500.000	10	1.000	1.000	3.000	0.000	0.000	
500.000	20	1.000	1.000	3.000	0.000	0.000	

1 à: 10

première ligne (les paramètres en cours au niveau de la simulation) dans l'ensemble du tableau et il nous reste alors à modifier les cellules que l'on souhaite.

Une fois la boîte de dialogue validée, on se trouve (après un temps de calcul plus ou moins long) dans la page graphe. Si on a choisi « Paramètres avancés » les courbes sont libellées par Param. 1, 2, 3... sinon, la valeur du paramètre choisi est indiquée.

On peut alors changer la présentation, échelles et légendes du graphe. Par contre, on ne peut pas, dans la page graphe changer la grandeur que l'on souhaite représenter (par la boîte de dialogue « Axe Y »), il faut revenir à la page simulation et demander un nouveau réseau de courbes. On ne peut pas, non plus, lorsqu'on trace un réseau de courbes avoir une autre grandeur représentée sur l'axe YY.



Les différentes boîtes de dialogue « Réseau » sont construites sur le même principe. Lorsque le choix de l'abscisse ne se pose pas (par exemple le temps en cinétique), « Grandeur étudiée » et « Paramètres variables » sont affichés simultanément ; sinon il faut basculer de l'un à l'autre en cliquant sur l'entête correspondant.

-15-

# 2. Graphe 3D

Dans certaines simulations (actuellement étude expérimentale d'une cinétique, étude d'un mécanisme, étude d'un équilibre thermodynamique) on peut accéder au tracé d'un graphe en trois dimensions à l'aide du bouton Graphe 3D... dans le bandeau du bas de la page simulation.

La boîte de dialogue fonctionne exactement sur le même principe que pour le choix d'un réseau de courbes ; la seule différence est qu'on ne peut plus,

Création d'un graphe en 3D pour l'étude d'un équi	libre thermodynamique
Grandeur étudiée (axe z)	
Choix de l'ordonnée : Avancement à l'équilibre 💌	
📀 ordonnée choisie	
C In (ordonnée)	
C 1/ordonnée	
O fonction personnelle de l'ordonnee	
Denvice and the form of t	Consultances No. (consult
Fielmer parametre (axe x).	Second parametre (axe y) .
Température 🔽	Pression 🔽
variable de : 300 à : 500	variable de : 1 à : 50
Nombre de points : 20	Nombre de points : 20
C Par pas de :	C Par pas de :
?	Revenir Annuler Valider

cette fois choisir de paramètre avancé. Soit, par exemple ici, le tracé de  $\xi_{eq}(T, p)$ .

En validant, on se trouve alors dans la page du graphe 3D. Pour changer l'orientation de la figure, il suffit de cliquer dessus et de déplacer la souris.



Dans la page « Graphe 3D », un clique droit dans la zone du graphe ou sur l'icône dans la colonne de droite donne accès à une boîte de dialogue qui permet de modifier l'affichage sur la page.

On peut ainsi spécifier si l'on souhaite représenter la surface z = f(x, y) ou un grillage 3D (les points effectivement calculés apparaissant aux intersections du maillage) ; si l'on souhaite afficher les axes, la boîte englobant l'ensemble de la figure... On peut aussi modifier la couleur du fond, des axes ainsi que les couleurs extrêmes à donner pour le maximum et le minimum de la fonction z.

/ect

oriel Mode

vectoriel

Dialogue d	'options du graphe e	n 3 dimensions
Tracer :		7
O Sur	face 3D	
💽 Gril	lage 3D	
Afficher	:	
Axe	es 🔽 Boite	Côtés Fond
<b>x</b> :	Température	
у: Г	Pression	
z:	ksi	
Couleur	:	
Fond :		Axes:
	1	
Gradie	nt de couleurs de : 📔	💌 à: 🔲 💌 nombre: 10 🚔
? Val	eurs par défaut 🔻	Revenir Annuler Valider

Il n'est pas, actuellement possible, de graduer les axes : on peut uniquement les nommer (avec quelques difficultés pour les voyelles accentuées !).

Les paramètres que l'on spécifie dans cette boîte de dialogue peuvent être conservés comme valeur par défaut pour les futurs représentations de fonctions en 3D. Il suffit, pour cela, de sélectionner la ligne « Définir comme valeur par défaut » dans le menu déroulant « Valeurs par défaut »

Valeurs par défaut 💌	Revenir	
Utiliser les valeurs par défaut		
Définir comme valeur par défaut		
Revenir aux valeurs d'o	rigine 🖑	

# 3. Utilisation du graphe (2D) en « Mode vectoriel »

Lorsqu'on se trouve sur la page graphe, en cliquant sur l'icône « Mode vectoriel » (ou par l'intermédiaire de l'article correspondant du menu graphe) on passe du mode graphique au mode vectoriel.

Il est recommandé d'enregistrer votre travail avant de travailler en mode vectoriel, certains dysfonctionnements pouvant encore survenir...

#### a) Les outils vectoriels « classiques »

Ces outils apparaissent en déroulant l'onglet « Outils » lorsqu'on se trouve en mode vectoriel. Les premiers s'utilisent comme leurs équivalents dans d'autres logiciels. On sélectionne l'outil, on clique et on déplace le curseur.

Lorsque la forme est tracée, on peut la déplacer à l'aide de l'outil sélection, la supprimer, la copier...



En double-cliquant sur la forme dans la zone du graphe, on accède à une boîte de dialogue qui permet de changer quelques caractéristiques de l'affichage de la forme en question.

En mode vectoriel, dans la barre d'outils apparaissent deux rangées d'icônes que l'on peut utiliser également.

La première **La première** permet de placer l'objet sélectionné respectivement de gauche à droite au premier plan, en arrière plan, de l'avancer vers le premier plan, de le reculer vers l'arrière plan.

La seconde <u>A</u> • <u></u>

En mode vectoriel, il est maintenant possible d'annuler/rétablir la (les) dernière(s) action(s) effectuée(s).

On peut également maintenant zoomer sur la zone du graphe affichée  $\bigcirc$  ou afficher la page entière à l'écran  $\bigcirc$ .



On dispose également, dans l'onglet « Verrerie » de la possibilité de tracer sur la feuille quelques éléments de verrerie et réaliser ainsi un schéma de montage. Un double-clique sur un élément affiché permet de faire apparaître la boîte de dialogue de ses propriétés et ainsi changer certaines de ses caractéristiques. Signalons que lorsqu'on affiche une électrode, on peut être amené à élargir la zone de tracé sur le graphe pour faire apparaître le libellé de celle-ci.



Pensez quand même à enregistrer votre document avant et après la réalisation de votre schéma de montage.

#### b) <u>Travail sur la ou les zones de graphe</u>

(i) Modifier les dimensions d'une zone de graphe

Après avoir sélectionné l'outil « Sélection » et cliqué sur un graphe on peut modifier la position et les dimensions de celui-ci.

Par défaut, l'équivalent de la feuille de papier sur laquelle on travaille dans la page graphe est orientée verticalement (mode portrait). On peut passer en mode paysage à l'aide de l'article « Configuration de l'impression... » dans le menu « Fichier ».

<u>Il</u> faut fixer l'orientation de la feuille avant d'enrichir le graphe. Sinon, vous devrez déplacer certains éléments.

(ii) Ajouter une zone de graphe ou créer plusieurs zones de graphes



L'icône ci-contre (en bas de la colonne «Outils » lorsqu'on se trouve en mode vectoriel) correspond à un outil qui permet de créer une nouvelle zone de graphe sur la feuille. Il suffit, ici encore, de cliquer et de déplacer la souris.



En cliquant sur cette icône, une boîte de dialogue propose de créer une ou deux (horizontalement ou verticalement) ou quatre zones de graphes uniformément réparties sur la feuille.

#### (iii) Simuler dans telle ou telle zone de graphe

Supposons que l'on dispose de deux zones de graphes 1 et 2. Avant tout, sur la page graphe et en mode vectoriel, il faut créer ces deux zones de graphe. Plusieurs cas de figure peuvent se présenter alors.

• Dans le cas le plus simple on souhaite afficher dans les deux zones la même simulation mais effectuer un traitement différent . Par exemple on étudie une cinétique formelle

A -> B et on trace  $\ln[40f=$  sur un graphe et  $\frac{1}{[4]} = g()$  sur l'autre. Pour cela, une fois la simulation définie (on peut la trouver dans un des exemples de la collection pour l'étude d'un mécanisme « Réaction élémentaire d'ordre 1 »), on clique sur le menu déroulant « Graphe particulier » et on sélectionne « Tous les graphes ». On se retrouve alors dans la page graphe avec la même chose



tracée sur les deux graphes. Un clique droit sur le premier graphe fait apparaître un menu déroulant qui permet de sélectionner le graphe (son contour apparaît en rouge). On peut ensuite ouvrir la boîte de dialogue « Axe Y » et choisir de représenter  $\ln[]_{t}$ . Ensuite on fait de même avec le second gra-

phe et on représente  $\frac{1}{[\mathcal{H}]} = g()$ . On obtient alors le résultat escompté :



• Dans un second cas (relativement simple à traiter également), on souhaite afficher deux simulations de type différents sur les deux graphes. Par exemple : la courbe de dosage de l'acide phosphori-

que (dans la collection dosage) sur l'un des graphes et les courbes de répartitions % = f(pH) sur l'autre. Il suffit ici (après avoir créer deux graphes sur la page graphe) de réaliser la première simulation. On clique sur le menu déroulant « Graphe particulier » et on sélectionne « Graphe n°1 ». La courbe de dosage



apparaît sur le premier graphe. On retourne dans la page simulation, on sélectionne une simulation de type « Courbes répartitions » et dans la boîte de dialogue de définition de la simulation on coche la ligne Tracer ? H3PO4 dans la page « Acido-basique ». Sur la page simulation, on sélectionne alors « Graphe n°2 » dans le menu déroulant « Graphe particulier ». On obtient alors :



• Le cas le plus délicat à traiter concerne le tracé sur les deux graphes de deux simulations de même type ou dans le cas de l'étude d'un diagramme binaire le tracé sur un graphe du diagramme binaire et sur l'autre des courbes d'analyse thermique.

Commençons par ce second exemple. Une fois le diagramme sélectionné (par exemple le binaire Magnésium/Zinc dans la collection), on sélectionne la ligne « Graphe n°1 » du menu déroulant « Graphe particulier » pour tracer le diagramme binaire sur un graphe.

On revient à la page simulation et, pour que le premier graphe reste lié à la simulation que l'on vient d'effectuer il faut sélectionner la ligne « Mémoriser la simulation active » du menu déroulant « Mémorisation ».



Puis, on remplit quelques lignes de la liste x(B) pour les courbes d'analyse thermique, on coche la case  $\blacksquare$  Tracer et on sélectionne ensuite la ligne « Graphe n°2 » du menu déroulant « Graphe particulier ».



C'est exactement la même démarche qu'il faudra utiliser pour tracer deux simulations de même type sur les deux graphes. Par exemple pour tracer côte à côte deux courbes de dosage.



# III - Compléments sur l'utilisation du logiciel

# 1. Mode élève et mode professeur

Le logiciel peut fonctionner soit en mode professeur, soit en mode élève. Ceci permet au professeur de préparer un exercice par exemple et de cacher les données : concentrations, constantes d'équilibre, loi de vitesse, noms des espèces sur un diagramme...

#### a) <u>Changement du mode de fonctionnement</u>

Pour passer du mode élève au mode professeur, on doit utiliser le menu déroulant dans la barre d'état en bas à droite et choisir le mode d'utilisation. Le passage du mode professeur au mode élève s'effectue librement ; par contre un mot de passe est demandé pour passer du mode élève au mode professeur.

Prof.	
Eleve	_
Prof.	

#### b) <u>Changement du mot de passe</u>

Un mot de passe par défaut est précisé sur le fichier « Mot passe.txt » sur le CD d'installation. Ce mot de passe peut être changé en sélectionnant la ligne Changement du mot de passe... dans le menu « Fichier ». Il faut, bien sûr, être en mode professeur pour pouvoir changer le mot de passe...

#### c) <u>Données cachées</u>

Lorsqu'on se trouve dans une boîte de dialogue pour définir les caractéristiques d'une simulation, le bouton Données cachées... dans le bandeau bas permet d'accéder à un nouveau dialogue dans lequel on précise si l'on souhaite cacher telle ou telle grandeur.



Par la suite les données cachées sont précisées comme telles en mode élève. Signalons que pour les dosages, on peut cacher individuellement certaines concentrations en accédant à une boîte de dialogue suite à un clique-droit sur la zone d'édition des concentrations d'espèces. On peut ainsi faire un dosage sans que la concentration du titrant soit inconnue...

# 2. Echanges avec le « monde extérieur »

# a) « Nouveau », « Ouvrir... », « Enregistrer... », « Enregistrer sous... »

Ces différentes fonctionnalités se trouvent, comme d'habitude, dans le menu fichier ou sont accessibles dans la barre d'outils correspondante  $\square \cong \blacksquare$ .

Il est recommandé, lorsqu'on change de simulation, de choisir un nouveau document. En effet, si

l'on se contente uniquement de changer de simulation on risque une accumulation de données inutiles en mémoire et quelques problèmes d'instabilité par la suite.

#### b) <u>« Récupération »</u>

Après chaque simulation, ou lors d'un changement de mode graphique ou d'outils, une sauvegarde du document en cours est effectuée dans un fichier Temp.cgn. Ce fichier se trouve dans le dossier « Temp » au niveau de votre application sur le disque dur.

Si le programme plante de façon brutale, on peut essayer de revenir à la version précédemment sauvegardée du logiciel en l'ouvrant classiquement, ou , plus simplement,

en sélectionnant la ligne dans le menu fichier. Cette récupération ne sera pas efficace si le fichier enregistré est lui même source d'erreurs.

#### c) Impression

Il est actuellement possible d'imprimer la page graphe 2D ou 3D ainsi que le contenu du tableur. Pour la page graphe, comme nous l'avons déjà signalé, il faut choisir l'orientation avant de travailler sur le graphe.

A l'impression, les éventuelles couleurs de fond et quadrillages de pages disparaissent.

#### d) Copier/coller

(i) Graphe

On peut copier dans le presse papier l'intégralité de la page graphe en utilisant la ligne Copier la page graphe du menu « Edition » et en faire une copie dans Word par exemple ensuite.

On peut aussi, copier individuellement chaque graphe par l'intermédiaire de l'article obtenu par un clique-droit dans la zone du graphe que l'on souhaite copier.

Actuellement, seule la partie visible de la page graphe ou du graphe sélectionné est copiée dans le presse papier. Il faut donc s'arranger, avec les ascenseurs éventuels, pour faire apparaître correctement la zone que l'on souhaite copier.

Lorsqu'on est en mode vectoriel, on peut copier et coller des éléments à l'intérieur même d'une page graphe mais on ne peut pas les transférer ailleurs.

#### (ii) <u>Tableur</u>

Dans le tableur (ou plus généralement dans la plupart des tables proposées) on peut effectuer un copier coller du contenu de certaines cellules vers (ou depuis) Excel par exemple. On sélectionne les cellules (qui doivent former une zone contiguë), et un clique-droit dans la zone en question permet de faire apparaître un menu déroulant pour couper, copier, coller.

<u>I</u> Ici, le séparateur décimal est le « . » alors que dans Excel c'est « , ». Prenez soin de faire les conversions nécessaires dans Excel avant (ou après) le transfert.

(iii) Importation et exportation au niveau du tableur

Il est possible d'enregistrer les données du tableur dans un fichier texte séparé à l'aide du menu déroulant « Importer/Exporter » dans le bandeau bas de la page tableur.

De même l'importation d'un fichier de données est possible. Le menu déroulant dans la boîte de dialogue d'importation de fichier permet de

spécifier le type de fichier puis de le localiser sur le disque dur. Actuellement on peut importer soit un fichier texte (\*.txt) soit un fichier Généris (\*.lab).

**Fichier** texte

Fichier texte

12

L'aperçu du tableau de valeurs est alors affiché et, dans le cas d'un fichier texte, on peut éventuellement changer le nombre de lignes et/ou de colonnes.

En validant, les données sont transférées dans le tableur.

# 3. <u>Collections</u>

Pour les différents modules vous avez la possibilité de regrouper plusieurs simulations de même type dans un fichier appelé « collection ». Après installation, vous trouvez au niveau de votre application sur le disque dur un dossier « Bases ». Dans ce dossier se trouvent, outre les bases de données dont nous parlerons plus tard, différents fichiers nommés « Collection\_xxx\_defaut » où xxx représente le nom de la simulation. C'est ce fichier, correspondant à la simulation xxx qui est ouvert lorsqu'on clique sur le bouton **Collection...** (dans le bandeau haut sur la page simulation, ou dans le bandeau bas dans la boîte de dialogue sur les caractéristiques de la simulation).

Précisons que dans l'état actuel des choses, une simulation dans une collection n'est pas équivalente à une simulation sauvegardée dans un fichier. Ainsi, par exemple, si dans un dosage (ou pour un équilibre thermodynamique), on a changé les valeurs des constantes d'équilibre mises en jeu, ces changements sont pris en compte dans le fichier alors que dans la collection on fera toujours appel aux grandeurs définies dans la base de donnée correspondante.

#### a) Choix de la collection, création d'une nouvelle collection

Collection en cours :					
C:\Mes documents\ChimGéné\Bases\Collection_cinetique_defaut					
1					
Choisir une collection	Nouvelle collection	Enregistrer sous			



Ŧ

Choix du fichier.



Dans la boîte de dialogue sur une collection, le nom (et le chemin) de la collection est indiquée dans la zone d'affichage de la collection en cours.

Vous pouvez choisir une nouvelle collection en cliquant sur le bouton « Choisir une collection... ». Le dialogue classique d'ouverture de fichier vous est alors proposé. Il est de votre responsabilité de choisir une collection du type de la page simulation en cours, sinon la zone « Simulations proposées dans cette collection » restera vide. Vous pouvez enregistrer vos fichiers collections n'importe où ; l'essentiel est que les collections par défaut restent dans le dossier « Bases » au niveau de l'application. Vous pouvez aussi demander la création d'un nouveau fichier collection. Ainsi, vous pouvez créer, par exemple, un fichier de simulation à traiter en exercice... Le nom (et le chemin) du nouveau fichier vous est alors demandé.

« Enregistrer sous... » permet de faire une copie du fichier collection sur lequel on travaille.

#### b) <u>Utilisation d'une simulation dans une collection</u>



Le bouton <u>Supprimer</u>, maintenant actif permet, après confirmation de supprimer la simulation de la collection.

Utiliser la sélection en cours permet de valider la boîte de dialogue et d'utiliser la simulation sélectionnée par la suite.

#### c) Ajout d'une simulation à une collection

Lorsque l'on accède à la boîte de dialogue sur une collection, la simulation en cours (si elle existe) est affichée dans la zone « Simulation en cours ». Cette simulation a peut-être été créée dans le dialogue caractéristique de cette simulation ou provient d'une collection : peu importe. Pour ajouter cette simulation à une collection, il suffit alors de cliquer sur le bouton Ajouter à la collection.

Un dialogue vous invite alors à choisir le nom du dossier dans lequel stocker la nouvelle simulation; dossier qui sera inclus dans le fichier collection dont le nom est précisé dans la zone d'affichage « Collection en cours ». Vous pouvez soit choisir le nom d'un dossier

Simulation : Exemple	
Ajouter à la collection en cours la simulation ci-dessus dans la catégorie suivante :	Expérience

existant, soit en inscrire un autre dans la zone d'édition du menu déroulant. Vous pouvez également ici changer le nom de la simulation.

#### d) Informations sur une simulation



L'icône ci-contre, que l'on trouve sur la page principale des différents modules ainsi que dans les boîtes de dialogue « Caractéristiques de la simulation » correspondantes permet d'accéder à un dialogue qui nous servira à préciser des informations complémentaires sur l'utilisation de la

simulation en cours.

nformations toujou	ırs disponibles
Informations touj simulation''	ours accessibles en cliquant "Informations sur la
	0
🔽 Informations	non modifiables en mode élève
Informations cache	ées en mode élève
On peut ici place mais cachées er exercice, placer	er des informations accessibles en mode professeur n mode élève (par exemple dans le cas d'un les résultats attendus).
Message d'alerte k	ors de l'affichage de la simulation
On afficher un é l'on affiche cette	ventuel message d'alerte à afficher chaque fois que s simulation

On distinguera :

- les informations sur la simulation auxquelles on aura toujours accès (pour, par exemple, définir un énoncé d'exercice) ;
- les informations qui seront cachées en mode élève (pour, par exemple, conserver la réponse de l'exercice);
- les messages d'alerte qui seront affichés à chaque fois que la simulation apparaîtra à l'écran (soit dans la boîte de dialogue décrivant les caractéristiques de la simulation, soit dans la page principale). On précisera ici les informations que l'on doit impérativement avoir lu avant d'utiliser la simulation (comme par exemple la modification de constantes...).

# 4. Bases de données

Le logiciel utilise deux bases de données : une en thermodynamique, l'autre en chimie des solutions. Dans certaines parties (comme en cinétique ou en cristallographie par exemple) on peut aisément se créer une base de donnée personnelle par l'intermédiaire de la collection.

#### a) Base de données « Thermodynamique »

A partir du module « Etude thermodynamique d'un équilibre » ou « Calorimétrie », on peut accéder à la base de données en cliquant sur l'icône B (dans le bandeau haut à gauche sur la page simulation

ou dans le bandeau bas dans le dialogue « caractéristiques de la simulation » correspondante).

Les différentes espèces sont groupées dans des « bacs » Non métaux Métaux Solution Orga. Divers :

« Non métaux » contient les composés non métalliques ; « Métaux » les métaux, oxydes, sulfates, chlorures dérivés..., « Solution » contient les ions en solution, « Orga » les composés organiques.

Lorsqu'on clique sur une espèce dans la table choisie, ses propriétés apparaissent sur la colonne de droite.

Dans cette colonne apparaissent les propriétés tabulées de l'espèce sélectionnée. On peut alors, si on le souhaite Modifier les données (ou supprimer l'espèce de la base (déconseillé !)).

	Al	
DfH*(s) (kJ/mol)	0.0	
DfG*(s) (kJ/mol)	0.0	
S*(s) (J/K/mol)	28.3	
Cp*(s) (J/K/mol)	24.4	
DfH*(I) (kJ/mol)	10.6	
DfG*(I) (kJ/mol)	7.2	

AI203

**SPH3** 

AaCL

2

AICI3

AnB

Pour introduire une nouvelle espèce dans la base il suffit de cliquer sur une case

vide dans la table là où l'on souhaite la voir apparaître. On édite ensuite ses données dans la liste de droite puis on clique sur le bouton Ajouter .

Il n'est pas actuellement possible de modifier la position des espèces dans les tables.

#### b) Base de données « Chimie des solutions »

#### (i) Gestion des composés

A partir des différents modules en chimie des solutions, on peut accéder à la base de données en cliquant sur l'icône (dans le bandeau haut à gauche sur la page simulation ou dans le bandeau bas

dans le dialogue « caractéristiques de la simulation » correspondante).

On accède alors à un premier niveau qui gère les composés. On y trouve des espèces comme H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>... mais aussi des composés comme NaOH, NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>... Si on clique sur un des composés de la base sa constitution apparaît en dessous. On peut

Consultation d'un composé					
Formule : NaOH	Etat physique : Esp	èce en solution 🛛 🔽			
Le composé contient : 2 espèce(s) et 0 molécule(s) d'eau ; masse molaire : 40.0 g/mol.					
1 molécule(s) de : OH-	Nature de l'espèce	Propriétés de l'espèce			
1 molécule(s) de : Na+	Nature de l'espèce	Propriétés de l'espèce			

alors accéder à la nature ou aux propriétés de ou des espèce(s) engagée(s) dans le composé.

Si on clique sur une case vide, on peut créer un nouveau composé à cet endroit après avoir cliqué sur le bouton Ajouter... . Il faut alors remplir la zone de « Création d'un composé ».

On indique la formule du composé (ici  $CH_3COONa$ ) puis, dans la liste déroulante à droite on doit préciser s'il s'agit d'une espèce en solution, d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. On précise ensuite que le composé contient 2 espèces que l'on

Ajout d'un composé				
Formule : CH3COONa Etat physique : Espèce en solution				
Le composé contient :				
1 molécule(s) de : ???	Nature de l'espèce	Propriétés de l'espèce		
molécule(s) de : ???	Nature de l'espèce	Propriétés de l'espèce		

doit maintenant choisir. Pour cela, on clique sur le boutonNature de l'espèce...puis ensuite sur leboutonPropriétés de l'espèce...pour préciser (ou consulter les propriétés acido-basiques, de complexa-<br/>tion, précipitation et les propriétés rédox de l'espèce choisie).value de l'espèce...

#### (ii) <u>Liste des espèces</u>

Le bouton « Nature de l'espèce » permet d'accéder à la liste des espèces accessibles dans la base. Celles-ci sont classées en « Acides et bases de Bronsted », « Acides de Lewis », « Bases de Lewis », « Métaux et divers ». Les boutons • • à droite de la liste des bacs permet d'afficher ceux qui ne sont pas initialement visibles Acides et bases de Bronsted Acides de Lewis Bases de Lewis • •

Si l'on souhaite choisir une des espèces pour l'inclure dans un des composés (cf. ci-dessus), il suffit de choisir le bon bac de rangement puis de cliquer dessus et de valider la boîte de dialogue Choisir l'espèce sélectionnée

On peut aussi cre	éer une nouvelle espèce	Nouvelle espèce	ou consulter/modifier	les propriétés de
l'espèce en cours	СНЗСОО-			

# (iii) Propriétés générales d'une espèce

Si on a cliqué sur le bouton « CH3COO- » on obtient la boîte de dialogue suivante (dans le cas d'une création il faudra, bien sûr, remplir les différentes zones d'édition et cocher les bons boutons)

Consultation de l'esp	pèce CH3COO-			
Formule :	CH3COO-	Masse moléculaire :	59.0	g/mol
Charge :	1 🗮	Conductivité molaire :	4.1	mS.m^2/mol
Nature de l'espèce- C Métal ou molécu C Acide de Lewis C Base de Lewis o	ile neutre ou ? ou de Bronsted	Etat physique Espèce en soluti Solide ou espèce Gaz	ion e seule dans sa	phase
Cocher la case si : - l'espèce donne d l'espèce donne d l'espèce donne d	des réactions acido-b des réactions de corr des réactions d'oxydr	pasiques nplexation/précipitation o-réduction	Propriétés a Complexation	cido-basiques
?		Revenir	Annul	ler Valider

On doit avant tout préciser la formule, la masse moléculaire (si celle ci ne peut pas être calculée automatiquement), la charge et la conductivité molaire  $\lambda^0$  de l'espèce.

Ensuite, il faut préciser si l'espèce se comporte comme une base (de Lewis ou de Bronsted), comme un acide ou ni l'un ni l'autre.

 $\square$  Une espèce ne peut pas être introduite en tant qu'acide de Bronsted, c'est sa base conjuguée (et le nombre de H<sup>+</sup> mis en jeu) qu'il faut donner.

On doit également préciser si l'espèce est en solution, en phase gaz ou seule dans sa phase.

Enfin, 3 cases à cocher permettent de savoir si l'espèce donne (ou non) des réactions acido-basiques ; des réactions de complexation/précipitation ; des réactions d'oxydo-réduction. Dans chacun des cas, un bouton donne accès au dialogue pour définir (ou consulter) ces propriétés.

(iv) Propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques (Bronsted) d'une espèce doivent être définies à partir de la base du couple. On doit alors préciser le nombre de protons échangés au maximum ; le(s) pKa(s) et les conductivités molaires  $\lambda^0$  des différentes espèces.

On doit également préciser s'il faut systématiquement tenir compte de ces propriétés acido-basiques dans les dosages Tenir compte automatiquement des réactions propriétés acido-basiques.

Pr	opriétés acido-bas	iques de Cl	13COO-	
	Nombre maximal de	protons libéra	bles : 🚺 💻	
1	- Formules et pKa (de	l'espèce la pl	us basique à la plu	s acide)—
	Formules :	CH3COO-	СНЗСООН	
	Conductivité : (mS.m2/mol)	4.1	0	
	- pKa(s) successifs (p pKa = 4.8	ar valeurs cro	issantes)	

Si l'on ne connaît pas les valeurs des  $\lambda^0$  on peut, conventionnellement attribuer une valeur de 5 ; 10 ; 15.. pour les espèces de charges ± 1 ; ± 2 ; ± 3 ainsi, les calculs de conductimétrie auront un sens, même s'il ne correspondent pas exactement à la réalité (ces valeurs ont été attribuées par défaut lors de la création de la base pour les valeurs non tabulées).

(v) Réactions de complexation/précipitation

Si l'espèce sélectionnée est une base de Lewis, la colonne de gauche de la table contient les différents acides ; si par contre c'est un acide de Lewis, ce sont les bases qui apparaissent ici.

Lorsqu'on clique sur un des acides (ici), la saisie des différentes valeurs des log  $\beta$  et de pKs est alors possible. On doit introduire, s'il y formation d'un complexe le logarithme décimal de la constante <u>glo-</u>

bale de formation du complexe considéré. Des cases à cocher permettent de préciser s'il faudra, dans les réactions de dosage, tenir systématiquement compte de ces complexes et/ou du précipité.

Après modification on valide la zone de saisie et les données sont affichées dans la table. Celles-ci apparaissent en rouge si on en tient systématiquement compte, en noir sinon.

Ag+       8.000 <td< th=""><th>Cation</th><th>рKs</th><th>log beta1</th><th>log beta2</th><th>log beta3</th><th>log beta4</th><th>log beta5</th><th>log beta6</th><th><b></b></th></td<>	Cation	рKs	log beta1	log beta2	log beta3	log beta4	log beta5	log beta6	<b></b>
Fe2+ <td< td=""><td>Ag+</td><td>8.000</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>	Ag+	8.000							
Fe3+ <td< td=""><td>Fe2+</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>	Fe2+								
Cu+  .	Fe3+								
Cu2+	Cu+								
Zn2+	Cu2+								
A 3+	Zn2+								
Cr3+              L'espèce donne des réactions de précipitation-complexation       Complexes :     I log Beta1     I log Beta2     I log Beta3     I log Beta4     I log Beta5     I log Beta6       0     0     0     0     0     0     0	410								
L'espèce donne des réactions de précipitation-complexation Complexes :  log Beta1  log Beta2  log Beta3  log Beta4  log Beta5  log Beta6 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	AI3+								
	AI3+ Cr3+								Ŧ

(vi) Réactions d'oxydo-réduction

Si on a coché la case 🔽 l'espèce donne des réactions d'oxydo-réduction Propriétés rédox... dans la boîte de dialogue des propriétés de l'espèce, on peut alors accéder à la boîte de dialogue défi-

nissant les propriétés rédox (ici Fe<sup>2+</sup>)

Avant tout, on doit préciser le degré d'oxydation de l'espèce et, dans le menu déroulant en haut à droite, le système rédox auquel elle appartient. Les demi-couples rédox correspondant à ce système apparaissent alors dans la liste. En cliquant sur une des lignes on peut consulter/modifier les données correspondantes ou bien créer un nouveau demi-couple.

Il faut alors préciser la nature de l'oxydant, du réducteur et la valeur de E°. En cliquant sur le bouton Demi-équation on obtient le demicouple (que l'on peut éventuellement rectifier dans la zone d'édition). Après on doit préciser si on connaît

Degré d'oxydation : 2 L'espèce appartient au système rédox de : Fei -Demi-couple(s) mis en jeu Oxydant Réducteur Demi-équation rédox E\* (V) JO Kd alpha Fe2+ + 2 e- == Fr Fe24 -0.440  $-8\,100$ 0.000 0.500 Fe3+ Fe2+ Fe3+ + e- == Fe2+ 0.770 1.000 0.580 -2.800 Demi-couple rédo: Oxydant : Fe3+ Réducteur : Fe2+ • E\* = 0.77 Nouveau demi-couple Demi-équation Fe3+ + e- == Fe2+ ✓ Données cinétiques J0 = -2.8 kd = alpha = 0.58 Supprimer Tenir compte automatiguement de ce demi-couple Revenir Annuler Valider

? ×

les données cinétiques pour ce demi-couple : on demande alors les valeurs de log  $j_0$ ,  $k_d$ ,  $\alpha$  (se reporter à l'étude des cinétiques rédox plus loin).

On précise également si l'on souhaite tenir compte systématiquement, dans les dosages, de ce demicouple.

(vii) Accès « direct » à la liste des espèces et des demi-couples rédox

Les boutons Espèces... Rédox... en bas de la boîte de dialogue de gestion des composés permet d'accéder directement à la gestion de la liste :

- des espèces présentes dans la base ;
- des demi-couples mis en jeu.

# IV - Les simulations dans ChimGéné

	Collection	Réseau	Graphe 2D	Graphe 3D	Résultats	Calculs ponctuels	Options calcul
Dosage	Oui	Oui	Oui		Oui	Oui	Oui
Répartition	Oui		Oui				
Potentiel-pH	Oui		Oui		Oui		Oui
Cinétique rédox	Oui	Oui	Oui		Oui		
Cinétique expérimentale	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Mécanisme	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Equilibre	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui		
Calorimétrie	Oui						
Ellingham	Oui		Oui		Oui		
Binaire	Oui		Oui				
Spectroscopie	Oui		Oui				
Cristallographie	Oui			Oui			

# 1. Dosage

Cette partie permet de simuler des courbes de dosage mettant en jeu soit des réactions acido-basiques, de complexation et/ou de précipitation soit des réactions d'oxydo-réduction. Il n'est pas possible, actuellement de coupler des réactions d'oxydo-réduction avec d'autres types de réactions.

a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

liné [1] N	vliné [2] Orga	Métaux/ions	Génériques	Mélanges		Burette
2	E E	HF		NaF	Volume =	25 mL
012	CI-			NaCl	-	
3r2	Br-	(BrO3)-		NaBr	Espèce	Quantité
2	1-	(103)-		Nal	Le4+	
5	SCN-					
S208)2-	(\$406)2-	(\$203)2-	(\$206)2-	H2S203		
H20H	NO					
13P03	H3P02				Ajouter	Supprimer Vider
BO2)-	HBO2			borax		
					Espàce	Quantité
					Espèce	Quantité
					Cr2+	0.100 mol/L
					<u>l-</u>	0.020 mol/L
					Modifier	Supprimer Vider

Cette boîte de dialogue permet de spécifier le type de dosage envisagé, la nature et la concentration des différentes espèces présentes dans le bécher et dans la burette ainsi que les constantes d'équilibre mises en jeu.

 $\land$  ATTENTION - ATTENTION - ATTENTION - ATTENTION  $\land$ 

Il est impératif si l'on souhaite effectuer un dosage rédox de le préciser. Dans ce cas, rappelons le, seuls des réactions d'échanges d'électrons sont possibles. On ne peut pas, dans la version actuelle du logiciel, coupler des réactions rédox avec, par exemple, une réaction de complexation ou de précipitation.

Par défaut, l'option "dosage rédox" n'est pas valide et apparaît ainsi : [X DOSAGE REDOX]

Lorsque l'on clique sur ce bouton, on valide le dosage rédox : 🗸 DOSAGE REDOX

Les espèces sont regroupées par catégorie : espèces minérales ([1] pour les plus classiques H+, OH-, H3PO4... [2] pour des espèces moins souvent utilisées), espèces organiques, métaux et ions dérivés et espèces « génériques ». On clique dans la table puis sur le bouton Ajouter du bécher ou de la burette qui est alors activé. On peut modifier la concentration d'une des espèces dans la zone d'édition correspondante du bécher ou de la burette.

Le bouton Constantes d'équilibre... permet d'accéder à une boîte de dialogue pour consulter (ou modifier) les valeurs des constantes d'équilibres de la simulation en cours et pour préciser les réactions à prendre en compte.

Dans le cas d'un dosage rédox, il est fortement recommandé de sélectionner les demicouples qui interviennent dans le dosage.

Comme dans la base de données, les systèmes qui interviennent sont affichés en rouge.

Ici, par exemple, on a cliqué sur la ligne  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$  dans la table et on clique dans la case

Demi-couple rédox pris en compte pour prendre en compte ce demi-couple dans la simulation.

ŀ	cide-base Complexation	Précipitation	Охус	do-réduction
	Equation rédox			EO
	(Cr2O7)2- + 14 H+ + 6 e- ==	0	-	
	Cr2+ + 2 e- == Cr			-
	Cr3+ + le- == Cr2+			-
	2(103)- + 12 H+ + 10 e- == 12	-		
	12 + 2 e- == 21-			0.620
	Ce3+ + 3 e- == Ce			-
	Ce4+ + le- == Ce3+			1.740
	- Cr3+ + e- == Cr2+			
	E0 = <u>-0.410</u>			
	Demi-couple rédox pri	s en compte		

#### b) <u>La page « dosage »</u>

Les contenus du bécher et de la burette sont affichés dans la page principale. On peut ici modifier les concentrations des espèces, le volume du bécher ou le volume maximum de la simulation.

Un clique droit dans la liste permet d'accéder à une boîte de dialogue offrant la possibilité d'introduire soit un nombre de moles du composé, soit une masse (la masse molaire doit alors être connue !), soit un certain volume à une concentration à préciser.

Dans le cas d'un dosage automatique, on peut imposer au système d'évoluer à pH constant en cochant la case à cocher correspondante et en précisant la valeur du pH : ☑ milieu tampon : pH = 8\_\_\_\_\_.

Un bouton Constantes d'équilibre... permet d'accéder, à la même boîte de dialogue que précédemment pour consulter (ou modifier) les valeurs des constantes d'équilibre de la simulation en cours et pour préciser les réactions à prendre en compte.

c) Choix des données à tracer

# Tracer

Lorsqu'on demande le tracé de la simulation on obtient par défaut en fonction du volume : le potentiel s'il s'agit d'un dosage rédox ; le pH si un acide ou une base de Bronsted est repéré dans le système ; le logarithme de la concentration de la

première espèce dans la burette sinon.

La boîte de dialogue « Axe Y ... » ou « Axe YY ... » permet de modifier les grandeurs à représenter.

En abscisse : O x avec x = 1 pour V = 1 10.00 Olume mL

En abscisse, on peut soit utiliser le volume soit le rapport x entre le volume et un volume de référence.

Les autres options dépendent du type de simulation .

#### (i) Dosage rédox

Les différentes options de tracé pour un dosage rédox apparaissent ci-contre.

	Burette		
Volume =	50 mL		
Espèce	Quantité		
Ce4+	0.100 mol/L		
	Bécher		
Volume =	Bécher		
Volume = Espèce	Bécher 10 mL Quantité		
Volume = Espèce Cr2+	Bécher 10 mL Quantité 0.100 mol/L		
Volume = Espèce Cr2+ I-	Bécher 10 mL Quantité 0.100 mol/L 0.200 mol/L		
Volume = Espèce Cr2+ I-	Bécher 10 mL Quantité 0.100 mol/L 0.200 mol/L		

Quantité de : OH- à introduire
Concentration :
Concentration :
Nombre de mole :
Masse :

•	E
0	dE/dV
0	d2E/dV2
0	nombre de moles
0	concentrations
0	log (concentrations)
0	- log (concentrations
0	pourcentages
0	fonction personnelle

Si on choisit de tracer le potentiel, on peut superposer au graphe les zones de	Indicateurs à représenter
virage d'indicateurs colorés à choisir dans la table qui apparaît alors.	Phénantroline fer(II)
	🗌 Empois d'amidon
Si on choisit de tracer l'évolution de quantités de matière ou de concentrations	Espèces à représente
(ou du logarithme ou cologarithme de celles-ci), la table des espèces apparaît et	Cr3+
on doit alors cocher les espèces que l'on souhaite représenter.	Cr2+
	12

Si on choisit C pourcentages, il faut choisir dans la liste les pourcentages que l'on souhaite représenter.

Enfin, on peut introduire dans la zone d'édition une fonction personnelle faisant intervenir le potentiel E, le volume V, le volume initial V0 et les concentrations  $C_i$  des différentes espèces listées.

• fonction personnelle	
Editez ici la fonction qu	ie vous souhaitez. Notez E le potentiel, V le volume, V0 le volume initial.
Notez C1 la concentral Ce3+.	tion en Cr3+, C2 celle en Cr2+, C3 celle en I2, C4 celle en I-, C5 celle en Ce4+, C6 celle en

(ii) Dosage automatique

Le principe est le même que précédemment, mais les choix étant plus variés, la présentation est légèrement différente.

Les différentes options n'apparaissent qu'après avoir sélectionné le type de grandeur à tracer dans la liste déroulante.

Choix de l'ordonnée :	pН
⊙ pH	pH Conductivité
○ dpH/dV	Concentration Nombre de moles
C d2pH/dV	Pourcentages Fonction personnelle

Ce4+

🔄 Ce dans Ce4+ / Ce3+

Si l'on choisit « pH » il faudra préciser si l'on souhaite tracer pH,  $\frac{dpH}{dV}$  ou  $\frac{dpH}{dV^2}$ . Si l'on représente

le pH en ordonnée ou pourra alors représenter la zone de virage d'un (ou de plusieurs) indicateurs colorés qui apparaissent dans la liste.

Si on choisit « conductivité » il faudra préciser si l'on souhaite (ou non) tenir compte de la dilution.

Choix de l'ordonnée : Conductivité
Conductivité
C Conductivité corrigée de la dilution
C Conductivité + conductivité corrigée de la dilution

Choix de l'ordonnée : Concentration	
Concentration	Espèces à représenter :
O log (Concentrations)	□ H+ □ (P04)3-
C - log (concentrations)	С Ад+ С ОН-
	☐ (HP04)2- ☐ (H2P04)- ▼

Après avoir choisi « concentration », « nombre de moles » ou « pourcentages » il faudra choisir dans la liste les espèces (ou groupe d'espèces) que l'on souhaite représenter.

Si l'on choisit de représenter un pourcentage, on doit tout d'abord cocher dans la première colonne (en orangé) l'espèce que l'on souhaite étudier.

Ensuite, dans la ligne correspondante, on coche les composés à prendre en compte lors du calcul des pourcentages. Ainsi, en présence d'un précipité, on

Choix de l'ordonnée : 📘	ourcentages	•	[
🔲 H+ dans :	🗙 H+		
🔲 (PO4)3- dans :		🗶 (P04)3-	
🛃 Ag+ dans :			🗙 Ag+
74			

peut décocher celui-ci pour tenir compte uniquement du pourcentage des espèces en solution.

	🗙 (HPO4)2-	🗙 (H2PO4)-	🗙 H3P04	🗙 (Ag)3(P04
🗙 Ag+				🕞 (Ag)3(PO4 🕱 AgOH(s)
				- N2

On peut, enfin, éditer une fonction personnelle et faire appel au pH (pH), à la conductivité (G), au volume (V), au volume initial (V0) ainsi qu'aux concentrations  $C_i$  et nombres de moles  $n_i$  des différentes espèces intervenant dans le dosage.

Choix d	e l'ordonnée : Fonction personnelle
	•
Edi	ez ici la fonction que vous souhaitez. Notez pH le pH, G la conductivité, V le volume, V0 le volume initial.
Not C6 [Ag	ez C1 la concentration en H+, C2 celle en (PO4)3-, C3 celle en Ag+, C4 celle en OH-, C5 celle en (HPO4)2-, celle en (H2PO4)-, C7 celle en H3PO4, C8 celle en [Ag+][OH-]1, C9 celle en [Ag+][OH-]2, C10 celle en +][OH-]3
Not n6   [Ag	ez n1 le nombre de moles de H+, n2 celui de (PO4)3-, n3 celui de Ag+, n4 celui de OH-, n5 celui de (HPO4)2-, celui de (H2PO4)-, n7 celui de H3PO4, n8 celui de [Ag+][OH-]1, n9 celui de [Ag+][OH-]2, n10 celui de +][OH-]3, n11 celui de (Ag)3(PO4(s), n12 celui de AgOH(s).

#### d) Réseau de courbes

Réseau... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un réseau de courbes.

L'onglet « Grandeur étudiée » correspond exactement à ce que nous venons de décrire pour le dialogue « Axe Y » (ou « Axe YY »).

Grandeur étudiée Paramètre(s) variable(	s)	
Paramètres avancés		Compléter
(H3P04]0 [0H-]t	4/  pKa((H2PO4)  pKa((HPO4)2 7.200 12.400	
pKa(H3P04//H2P04)-) pKa((H2P04)-/(HP04)2-) pKa((HP04)2-/(P04)3-) Paramètres avancés		

Le choix du (ou des) paramètre(s) variable(s) se fait dans l'onglet du même nom. On y retrouve une liste déroulante proposant le choix de faire varier la concentration d'une des espèces ou une constante d'équilibre (on devra alors préciser les valeurs extrêmes et le nombre de courbe ou l'incrément) mais aussi de paramètres avancés qu'il faudra alors introduire dans le tableau.

#### e) <u>Résultats du calcul</u>

Résultats... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue dans laquelle les résultats de la dernière simulation (sans réseau de courbes ni graphe 3D) sont listés.

Ré	sultats	de la simulation			4	
Γ	V	pН				A
	0.00	1.61				
	0.10	1.62				
	0.20	1.64				
	1.90	1.80				
	2.00	1.86				
	210	1.87				▼
	?	Transferer dans le	e tableur	Créer un fichier texte	Copier	Fermer

Pour une utilisation ultérieure, ces résultats peuvent être transférés dans le tableur, copiés dans le presse papier (on peut ensuite les coller dans Excel par exemple) ou enregistrés dans un fichier texte.

#### f) Calculs « ponctuels »

V (mL)	рН	[H+]	[OH-]	[(PO4)3-]	[(HPO4)2-]	[(H2P04)	Calculer
0							
5							Effacer
10							
	7						

Calcul ponctuel... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue afin d'effectuer quelques calculs complémentaires. Pour toutes les simultations, on peut indiquer la valeur du volume. En cliquant sur le bouton Calculer les valeurs des différentes concentrations sont affichées. Dans le cas d'un dosage rédox ou d'un dosage acido-basique le calcul du volume qui correspond à telle ou telle valeur du potentiel ou du pH peut être effectué ; pour cela, il faut que soit la zone correspondante au volume soit vide, soit qu'elle contienne une valeur négative.

#### g) Options de calcul

Une boîte de dialogue accessible grâce au bouton dans le bandeau bas de la page Options calcul... principale permet de modifier le nombre de points calculés pour tracer une courbe.

Pour une précision « moyenne » 150 points sont calculés sur l'intervalle de volume proposé.

Cette précision peut être augmentée ou diminuée grâce au curseur et la précision par défaut peut être modifiée.

#### h) Données cachées

A partir de la boîte de dialogue « Caractéristiques de la simulation », on peut demander Données cachées... de cacher, en mode élève, les constantes d'équilibre ou les concentrations des espèces.

Il est possible de cacher individuellement une concentration grâce à un clique droit dans la zone d'édition de la concentration d'une cellule

#### i) Mélanges

Les mélanges sont gérés au niveau du programme comme des collections. On peut donc se constituer une "bibliothèque" de mélanges à étudier ou à poser en exercice, l'utilisateur pouvant, à tout moment, sélectionner le fichier souhaité.

On accède à cette boîte de dialogue en cliquant sur le bouton "mélanges" dans le bandeau bas de la boîte de dialogue "Caractéristiques du dosage étudié"

?	B	Collection	Données cachées	Mélanges.	Revenir	Annuler	Valider
				- 00			

in cours :				Méla	nge(s) dans la collection
nents and Settir	igs\ChimGéné\Me	Soude 0,1 I	vi carbonatée		
		Cr03 à 0,01	mol/L		
Choisir une collection Nouvelle collection Enregistrer sous				Lau minéral	le .
				Melange di	halogenures
				Melange Al	3+/H+
				Nouveau	Aiouter Supprime
				- Fo	nàces dans la málanda
Miné [2] Org-	a Métaux/ions	Génériques			poolos dans lo molarigo
	1101			Libéllé :	
	HU			0023001	mol/l
(100.0)	NaUH		11.0004	1000 8 0,01	THORE
(HSU4)-	H25U4	112004	Na25U4		
(HFU4)2-	(12104)	NUACI		J	
(INE4)+	U2002	NH4CI		Espèce	Concentration mol/l
UNIO2	112000			H+	1.000E-002 mol/L
HNO3				(Cr207)2-	5.000E-003 mol/L
HEN					
H202					
HS-	H2S				
(HSO3)-	H2S03				
	Miné [2] Orga (HSO4)- (HPO4)2- (HCO3)- HNO2 HNO3 HCN HCN HCN HS-	Hereits and Settings\ChimGéné\Mi           ae collection         Nouvelle collection           Miné [2]         Orga         Métaux/ions           Hiné [2]         Orga         Métaux/ions           Hiné [2]         Orga         Métaux/ions           Hiné [2]         Orga         Métaux/ions           Hiné [2]         Orga         Métaux/ions           (HSQ4)         H2SQ4         H2O4)           (H4)+         H2C03         HN02           HN02         HN03         HCN           HS         H2S         H2S	Herits and Settings\ChimGéné\Mes documents\           Nouvelle collection         Enr           Miné [2]         Orga         Métaux/ions         Génériques           HCI         Na0H         HCI         HCI           N450H         H2504         H3P04         HH404           (H404)2-         H2503         HH401           HN02         H203         HN02         H203           HN03         H04         H203         H102           H204         H203         H203         H203           H204         H203         H203         H203           H204         H203         H203         H203           H204         H203         H203         H203           H205         H25         H25         H25         H25	ersts and Settings/ChimGéné/Mes documents/ChimGéné/Bases es collection Nouvelle collection Enregister sous Miné [2] Orga Métaux/ons Génériques HCI NaOH (HSO4)- H2SO4 Na2SO4 (H4O4)- H2SO4 Na2SO4 (H4O4)- H2FO4 NA2SO4 (H4O4)- H2FO4 NA2SO4 (H4O4)- H2FO4 NA2SO4 (H4O4)- H2FO4 NA2SO4 (H4O4)- H2FO4 NA2SO4 HNO2 HNO2 HNO3 HCN H2S	Interits and Settings/ChimGéné/Mes documents/ChimGéné/Meses         Soude 0.1 1           ne collection         Enregister sous         Euregister sous           Miné [2]         Orga         Métaux/rons         Génériques           Miné [2]         Orga         Métaux/rons         Génériques           HCI         NaOH         Ne2504           (HP04)2-         H2P04         Ne4204           (H04)3         N401         Espèce           HN02         H203         H1421           HX03         H04         H2504

Dans la partie haute de la boîte de dialogue, on présente la collection de mélanges en cours d'utilisation.

A gauche, on retrouve, comme pour toute collection, la localisation de cette collection sur le disque dur ainsi que la possibilité d'en choisir ou d'en créer une autre.

A droite on précise le contenu de la collection en cours d'utilisation. On peut, bien sûr, ajouter de nouveau mélanges, modifier ou supprimer ceux-ci.

Une zone de texte permet de donner quelques explications (ou, dans le cas d'un exercice, de poser quel-

uptions de calcul pour les dosages									
Précision souhaitée pour les cal	culs :								
	— <u> </u>								
Faible	Moyenne		Forte						
? (Valeurs par défaut ▼)	Revenir	Annuler	Valider						
Utiliser les valeurs par	défaut 🗕								
Définir comme valeur r	par défaut								
Revenir aux valeurs d	origine S								

Lonstante(s) d'équilibre cachée(s) en mode élève
Concentration(s) cachée(s) en mode élève

ques questions) sur le mélange en cours d'édition.

Les espèces qui interviennent dans le mélange étudié sont alors listée dans la table en bas à droite. On peut ajouter des espèces (que l'on choisira dans la table des espèces), supprimer des espèces, modifier la concentration des différentes espèces dans le mélange.

Attention, on ne peut préciser dans un mélange que les concentrations (en mol/L) des différentes espèces ; et l'on ne pourra, par la suite qu'utiliser un volume donné de cette solution.

# 2. Courbes de répartition

# a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

La sélection d'un onglet parmi : Acido-basique Complexation Précipitation permet de préciser le type de réaction mis en jeu. Il n'est pas actuellement possible de tracer de telles courbes pour les équilibres rédox.

#### (i) Courbes de répartition acido-basique

On trace en fonction du pH, le pourcentages, concentrations ou quantité de matière des différentes espèces sélectionnées.

Tracer ?	Espèces	mole par L	pKa1	pKa2	pKa3	pKa4
Tracer ?	HCIO	0.1	7.500			
Tracer ?	(HSO4)-	0.1	2.000			
🛃 Tracer ?	H3P04	0.1	2.100	7.200	12.400	

Le choix des espèces se fait en cliquant dans la case à cocher **Tracer?**. On peut aussi modifier concentration ou pKa dans chacune des cellules correspondantes.

#### (ii) Courbes de répartition pour les équilibres de complexation

On doit de plus préciser ici l'abscisse que l'on souhaite utiliser. On choisit soit un axe en p(ligand) soit en p(métal) et on précise dans la liste déroulante l'espèce choisie.

Axe en p(Ligand)	NH3	•
🔿 Axe en p(Métal)		

# (iii) Equilibres de précipitation

Tracer en ordo	nnée :					- Choi:	sir en abs	cisse : —			
O Pourcentages des différentes espèces 🛛 S						o	pН				
C Concentrations des différentes espèces 📀 🖸				log s		0	Axe en p	(Ligand)			
C Nombre de moles des différentes espèces C ps						0	Axe en p	(Métal)			
Tracer ?	Hydroxyde de	mole par L		рKs	lo	ig B1	log B2	log B3	log B4	log B5	log B6
Tracer ?	Al3+	0.1		32.0		•			33.4		

On peut de plus ici tracer la solubilité (ou log s, ou ps) en fonction du pH (ou p(autre chose)).

#### 1a liste à droite. Cliquer sur le bouton Ajouter un système rédox permet de faire apparaître dans la

On doit alors choisir le système rédox dans la liste déroulante.

Une fois ce choix fait, une liste précise les différentes espèces prises en compte dans le diagramme.

Une case à cocher permet de préciser si l'on doit tenir compte de l'espèce précisée ou non. Si cette espèce donne des réactions acido-basiques, on sélectionne soit l'ensemble de tous les couples acide - bases soit aucun.

#### phe ainsi éventuellement que les valeurs des constantes d'équilibre dans les différentes boîtes de dialogue.

Données cachées...

de

# 3. Diagramme potentiel-pH (ou pX)

A partir de la boîte de dialogue « Caractéristiques de la

cacher, en mode élève les noms des espèces sur le gra-

# a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

– Type de diagramme souhaité :	Système(s) rédo	x étudié(s)
C Diagramme potentiel-pH		Ajouter un système rédox
Diagramme potentiel-p     ???		Currentine e la custànce cé deu
??? OH-	<u> </u>	outprimerie systeme redox
	<u></u>	

Si l'on ne souhaite pas tracer un diagramme potentiel-pH, il faut préciser dans le type de diagramme souhaité en sélectionnant l'espèce dans la liste déroulante.

Les systèmes rédox que l'on souhaite étudier apparaissent dans partie centrale du dialogue la liste des différents systèmes proposés, la concentration choisie pour tracer le diagramme ainsi que les constantes d'équilibre mises en jeu.

D.O. Référence Phase Intervient 0 Cu (s)  $\mathbf{Z}$ 1 Cu+ (aq) 2 Cu2+ (aq) 🗹

Fau

Arner

Cuivre Aluminium

🔲 Cacher la (les) constante(s) d'équilibre en mode élève

🔲 Cacher les noms des espèces sur le graphe

Ajout d'un système rédox

Système d'oxydo-réduction du :

Concentration (atomique) :

# b) La page « répartition »

La liste des systèmes à représenter apparaît sur la page.

On ne peut ici que modifier la grandeur tracée en ordonnée. Celle-ci sera alors tracée sur le graphe. Il faudra revenir à la page simulation si l'on souhaite modifier la grandeur affichée.

#### c) Données cachées

simulation », on peut demander



Dans la partie inférieure apparaissent les différents  $E^{\circ}$ , pKa, pKs et log  $\beta$  mis en jeu. On peut modifier ces valeurs dans les cellules correspondantes.

Système du :	Cuivre		•	D.O.	Référence	Phas (s)	Intervien			Ajouter le système	
Concentration : (atomique)	1		mol/L	1 2	Cu+ Cu2+	(aq) (aq)	y y y		ļ	Annuler l'ajout du systèr	ne
Potentiels stand	lard Ré	éactio	ns acidob	asiques	Réactions de	complex	ation/préci	pitation			
Oxydant	Ré	ducte	ur	Demi-éo	quation rédox					E* (V)	
Cu+	Cu			Cu+ + 6	e- == Cu					0.520	
Cu2+	Cu			Cu2+ +	2 e- == Cu					0.340	
Cu2+	Cur	+		Cu2+ +	e- == Cu+					0.160	

Pour ne pas tenir compte d'un complexe (ou d'un précipité) il suffit de prendre une valeur nulle pour log B (ou pKs) correspondant. En cliquant sur le bouton <u>Ajouter le système</u>, le système choisi est ajouté à la liste des systèmes rédox étudiés.

Système(s) rédox étudié(s)	
Cuivre	Ajouter un système rédox
	Supprimer le système rédox

On peut alors ajouter d'autres systèmes rédox (ou le même pour une concentration différente), en cliquant sur la cellule Cuivre, on fait apparaître à nouveau les caractéristiques de ce diagramme ce qui permet de consulter ou de modifier les va-

leurs correspondantes. On peut également supprimer alors le système rédox de la liste des systèmes étudiés.

#### b) La page « potentiel-pH »

La liste des systèmes étudiés apparaît à nouveau (on peut modifier ici la concentration de référence).

Diagramme potentiel-p(Cl-) de :					
Espèce: C (mol/L)					
Cuivre 1.000					

On peut préciser également le domaine d'étude du potentiel et du pH (ou pX).

Tracé des courbes						
p(Cl-)	0	et 14				
E entre :	-1	et 1.5	V			

Enfin, si on trace un diagramme potentiel-pH, on peut cocher une case pour superposer au diagramme le système de l'eau :

#### c) <u>Tracé du diagramme</u>

Lorsque le tracé du diagramme est effectué, les labels des différents domaines apparaissent sur le graphe. Ceux-ci doivent être considérés comme des zones de texte vectoriel. On peut donc les déplacer, les modifier (ou même les supprimer) en passant en mode vectoriel puis en les sélectionnant.



On peut choisir, sur la page principale, si l'on souhaite tracer le diagramme « définitif » c'est à dire le diagramme simplifié après avoir tenu compte des phénomènes de dismutation ou le diagramme que l'on obtiendrait sans tenir compte de ces dismutations. La superposition des deux options est également possible.

#### d) Options de calcul

Les calculs effectués pour le tracé des diagrammes potentiel-pX sont les mêmes que ceux que l'on fait classiquement « à la main ». On peut dans la boîte de dialogue « Options de calcul » changer la valeur de RT

 $\frac{RT}{F}$ ln(10)ainsi que préciser la convention aux fron-

tières. Par défaut on a 0,06 V et égalité des concentrations atomiques.



#### e) Données cachées

A partir de la boîte de dialogue « Caractéristiques de la simulation », on peut demander Données cachées... de cacher :

- les valeurs des constantes d'équilibre dans les différentes boîtes de dialogue ;
- le nom des espèces peut ne pas apparaître sur le graphe ou apparaître sous forme de lettre ou de numéro ;
- les équations de frontières.

- 🧾 Potentiels standard et constantes d'équilibre cachés en mode élève
- 🦵 Concentrations cachées en mode élève
- 🧮 Equations des droites cachées en mode élève
- 🦳 Diagramme après dismutation non affiché en mode élève

Nom des espèces sur le graphe

- Afficher normalement le libbellé des différents domaines
- C Indicer le libbellé des différents domaines sous la forme A, B, C...
- C Indicer le libbellé des différents domaines sous la forme 1, 2, 3...
- O Ne pas afficher le libbellé des différents domaines

#### f) Résultats

Les équations des différentes frontières (en tenant compte, ou non des phénomènes de dismutation) apparaissent dans cette boîte de dialogue.

#### Résultats de la simulation

Cuivre (avant dism	utation)		
Cu+/Cu	pH < -1.00	Cu+ + e- == Cu	E = 0.520
CuOH(s)/Cu	-1.00 < pH	CuOH(s) + H+ + e- == Cu + H20	E = 0.460 - 0.060pH
Cu2+/Cu+	pH < -1.00	Cu2+ + e- == Cu+	E = 0.160
Cu2+/CuOH(s)	-1.00 < pH < 4.70	Cu2++ H20 + e == CuOH(s) + H+	E = 0.220 + 0.060pH
Cu(OH)2(s)/CuOH(	4.70 < pH	Cu(OH)2(s) + H+ + e == CuOH(s) + H	E = 0.784 - 0.060pH
Cuivre (après dismu	utation)		
Cu2+/Cu	pH < 2.00	Cu2+ + 2 e- == Cu	E = 0.340
CuOH(s)/Cu	2.00 < pH	CuOH(s) + H+ + e == Cu + H20	E = 0.460 - 0.060pH
Cu2+/Cu	pH < -1.00	Cu2+ + 2 e- == Cu	E = 0.340
Cu2+/Cu	-1.00 < pH < 2.00	Cu2+ + 2 e- == Cu	E = 0.340
Cu2+/CuOH(s)	2.00 < pH < 4.70	Cu2++ H20 + e == Cu0H(s) + H+	E = 0.220 + 0.060pH
Cu(OH)2(s)/CuOH(	4.70 < pH	Cu(OH)2(s) + H+ + e- == CuOH(s) + H	E = 0.784 - 0.060pH

# 4. Courbes intensité-potentiel

Ce module permet de simuler l'allure de courbes intensité-potentiel pour différents couples rédox. Il est possible de réaliser une étude générale sur une électrode ou faire une étude séparée sur deux électrodes différentes (pour, par exemple, étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur).

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

Le principe général d'utilisation de cette boîte de dialogue est similaire à celui des diagrammes potentiel-pH. Une liste des systèmes rédox étudiés, pour l'électrode sélectionnée, est proposée et on peut ajouter d'autres couples, les modifier, en supprimer.

Nom de la simulation : Dosage de	Fe2+ par Ce4+	Nouvelle simulation	
Etude générale Electrode 1	Electrode 2		
Système(s) rédox étudié(s) :	Fe3+/Fe2+ Ce4+/Ce3+	Ajouter un système rédox	
		Supprimer le système rédox	
		Supprimer tous les systèmes rédo	x

En cliquant sur une espèce dans la liste, on fait apparaître la partie centrale du dialogue pour consulter ou modifier les caractéristiques du couple rédox :

Consultation d'un système rédox							
Système d'oxydo-réduction :	ne d'oxydo-réduction : Fe3+/Fe2+						
E* = 0.770	V Paramètres cinétiques (valeurs tabulées) log J* = -2.800 (J* en A/cm2) alpha =	0.580 Assistant					
(Fe3+) = 0.100	mol/L 🔽 Courant limite de diffusion de Fe3+	1.000 mA/(cm2.mol/L)					
(Fe2+) = 0.100	mol/L 🔽 Courant limite de diffusion de Fe2+	1.000 mA/(cm2.mol/L)					

En cliquant sur <u>Ajouter un système rédox</u>, on fait apparaître la même zone de travail après toutefois avoir spécifié le couple que l'on souhaite étudier dans la liste déroulante.

stème d'oxydo-réduction :	???	Ajouter le système
	Cr3+/Cr2+ Ce3+/Ce Ce4+/Ce3+	Annuler l'ajout du système
	CI2/CI- HCI0/CI2 UD31/12	

Un certain nombre de paramètres cinétiques sont connus dans la base de données. Toutefois, proposer des valeurs « raisonnables » permet déjà de se faire une idée des courbes de simulation. Afin de nous guider dans le choix des paramètres, un assistant est proposé.

Choix des pa	aramèt	tres pour la cinétique d'	oxydo-rédu
─ Le système étudié e:	st-il un systè e	ème rapide ou un système lent ?	
Système lent	: la courbe 0.300	j = f(E) s'écarte nettement de l'axe des abscis V après le potentiel de Nernst en oxydatio	sses : n
	0.300	V avant le potentiel de Nernst en réductio	'n
<ul> <li>A-t-on un phénomèn</li> <li>I Phénomène de</li> <li>I Phénomène de</li> </ul>	e de diffusio e diffusion e e diffusion e	on en oxydation ou en réduction ? n oxydation : palier de diffusion : 1 n réduction : palier de diffusion : 1	mA/cm2 pour 1 mol/L

On doit alors préciser les valeurs des surtensions pour observer un « net décollage » de la courbe de l'axe des abscisses. On y précise également les valeurs des courants limites de diffusion souhaités.

b) <u>La page « cinétique rédox »</u>

? B Simulation étudiée Dosage de Fe2+ par Ce4+	<mark>ن</mark>
Etude générale       Electrode 1       Electrode 2         Système(s) rédox étudié(s) : $Fe3+/Fe2+$ Ce4+/Ce3+         Sommer toutes les intensités sur l'électrode         Tenir compte de l'oxydation de l'eau         Tenir compte de la réduction de l'eau         Tenir compte de la réduction de l'eau         PH =       7         Surface :       1         cm^2	Simulation souhaitée Courbe intensité-potentiel Suivi d'un dosage : potentiel pour une intensité imposée de : Suivi d'un dosage : intensité pour un potentiel imposé de :

#### (i) Courbes intensité-potentiel

On retrouve, électrode par électrode, la liste des espèces envisagées. Avec, pour chacune d'elle possibilité de préciser la surface de celle-ci, le pH mais surtout de spécifier si, en présence de plusieurs couples, on doit sommer les intensités sur l'électrode et/ou tenir compte de l'oxydoréduction de l'eau. Dans ce cas, une surtension de l'ordre de 0,3 à 0,4 V est utilisée pour l'eau (quelque soit la nature du système présent). Si on veut affiner les surtensions pour l'eau, il faut introduire les demi-couples de l'eau parmi les systèmes étudiés et préciser les paramètres cinétiques souhaités. Le pH ne joue un rôle que pour les couples de l'eau.

Par défaut on obtient alors le tracé des courbes intensité potentiel :



- (a) en superposant les deux systèmes à l'électrode et en tenant compte des couples de l'eau ;

- (b) en superposant les deux systèmes à l'électrode mais sans les couples de l'eau ;

- (c) sans superposer les deux systèmes à l'électrode.

(ii) Réseau de courbes

On peut, par ailleurs, tracer un réseau de courbes. Par exemple ici, pour simuler l'allure de la courbe en trois points (demi-équivalence, équivalence et double de l'équivalence du dosage de Fe2+ par Ce4+) on introduit les valeurs ci-dessous dans la boîte de dialogue sur les caractéristiques du réseau :

<sup>p</sup> aramètres ava	ncés	<b>_</b>	3	courbes		_	Compléter
jlimite [Fe2+]	[Fe3+]	[Fe2+]	log j0(Ce4+/C	jlimite [Ce4+]	jlimite [Ce3+]	[Ce4+]	[Ce3+]
1.000	.05	.05	-4.400	1.000	1.000	0	.05
1.000	0.100	0	-4.400	1.000	1.000	0	0.100
1 000	0.100	0	-4.400	1.000	1.000	0.100	0.100

#### et on obtient :



(iii) Dosage potentiométrique (ou ampérométrique)

Simulation souhaitée		
Courbe intensité-po	tentiel	
💿 Suivi d'un dosage :	potentiel pour une inte	ensité imposée de : 0.000 m
🔘 Suivi d'un dosage :	intensité pour un poter	ntiel imposé de :
A		0.01
Avancement du dosag	ge : x variable de :	0.01 a: j 2.000
Espèce	C référence	Fonction de x
Fe3+	0.100	0à1=x;1
Fe2+	0.100	0à1=1-x;0
Ce4+	0.100	0à1=0;x-1
Ce3+	0.100	0à1=x;1

On peut enfin simuler un dosage potentiométrique (ou ampérométrique) en précisant les valeurs souhaitées dans la partie droite de la page. On précisera comment une grandeur évolue en fonction de l'avancement du dosage de la façon suivante :

- on sépare les intervalles de variation par des points virgules : << ; >>

- pour chaque intervalle on précise le domaine de variation et la fonction de x séparés par le signe égal : ex :<< 0 à 1 = x >>;

ce n'est pas la peine de préciser le domaine de variation pour le dernier intervalle, il suffit de donner la fonction de x souhaitée.

Fe3+	0.100	0à1=x;1
Fe2+	0.100	0à1=1-x;0
Ce4+	0.100	0 a 1 = 0; x - 1
Ce3+	0.100	0à1=x;1

Dans le cas présent on obtient les courbes suivantes : à gauche on ne tient pas compte des couples de l'eau ; à droite ceux-ci interviennent. Ces résultats (et ceux précédemment obtenus) permettent aisément de mettre évidence l'existence d'un potentiel mixte entre le couple du cérium et celui d'oxydation de l'eau.



Dans le cas d'un dosage, les résultats calculés peuvent être consultés dans la boîte de dialogue résultats de la simulation.

#### c) <u>Graphe</u>



Les courbes i = f(E) sont tracées. L'outil « Parallèles » permet de repérer par deux droites horizontales les systèmes pour lesquels  $i_{ox} = -i_{red}$ .

# 5. Etude expérimentale d'une cinétique

On se propose, dans ce module, d'aborder l'étude d'une cinétique sous forme de simulations de résultats expérimentaux. On peut ainsi, par exemple, n'avoir à sa disposition que la connaissance de l'évolution d'une grandeur comme l'absorbance, le pouvoir rotatoire... pour pouvoir remonter à la loi de vitesse et aux constantes cinétiques. La possibilité de simuler l'expérience à différentes températures permet également la recherche d'une énergie d'activation.

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

On va définir ici l'ensemble des paramètres intrinsèques à la simulation. A partir d'une simulation nouvelle, il est recommandé de remplir les différentes zones d'édition de haut en bas ainsi un certain nombre de valeurs par défaut seront proposées à l'utilisateur.

Dans la zone -Equation bilan :- on précise l'équation chimique de la réaction (attention à laisser un blanc avant et après chaque signe + et le symbole de la réaction = ou ->) ainsi que la présence (et le nom) d'un éventuel catalyseur et l'état physique des différentes espèces intervenant dans la réaction.

L'équation chimique de la réaction doit, au plus, faire intervenir 6 espèces.

Equation bilan :	
Equation bilan :	Saccharose + H2D -> Glucose + Fructose
I Catalyseur H+	<ul> <li>Réaction homogène en solution</li> <li>Réaction homogène en phase gaz</li> <li>Réaction hétérogène</li> </ul>

Dans la zone -Loi de vitesse :-, on précise la loi de vitesse de la réaction. La concentration des espèces mises en jeu est délimitée par des parenthèses ou des crochets (avec ou sans la présence d'un symbole multiplicateur \*). On précise également à quelle température on donne la constante et l'unité de temps utilisée pour celle-ci.

Loi de vitesse :			
v = k(Saccharose)(H+)			
Constantes de vitesse à : 25 °C 💌 en : seconde 💌	Constante k	Valeur 1.800E-004	Ea (kJ/mol) 110.0

Dans la zone <u>Choix de la grandeur étudiée</u>: , on précise de quelle grandeur on va pouvoir disposer pour l'étude de cette cinétique. Une liste déroulante à gauche propose un certain nombre de grandeurs expérimentales. Actuellement, l'étude du pH ou du potentiel n'est pas encore possible mais on peut étudier :

- la concentration d'une espèce ;
- le volume équivalent lors du dosage d'une espèce après prélèvement (on vous demande alors d'écrire la réaction de dosage) ;
- la conductivité, l'absorbance ou le pouvoir rotatoire de la solution (on demande alors les grandeurs molaires correspondantes) ;

- la pression totale du système ou le volume de gaz dégagé ;
- la température ou l'élévation de température du système (on vous demande alors l'enthalpie standard de réaction et la capacité calorifique du système).

Pour chacune d'elles, les données complémentaires nécessaires sont introduites dans la partie droite.

Γ	Choix de la grandeur étudiée :			
	Etude du pouvoir rotatoire de la solution 🔽	Espèce	[alpha]	
	Etude de la concentration d'une espèce	Saccharose	22.700	
	Dosage d'une espèce après prélèvement 🚃	H20	0.000	
	Etude du pH de la solution	Glucose	9.500	<b>T</b>
	Etude du potentiel de la solution	-	40.000	
	Etude de l'absorbance de la solution			
	Etude du pouvoir rotatoire de la solution	1	Devenir	Annular Malidar
	Etude de la pression totale du système 😽 🕞		Hevenir	Annuler Valider
_	Etude de la températue du système			
	Etude de la variation de température du sy			

#### b) La page « étude expérimentale d'une cinétique »

Conditions initiales :	
Saccharose	+ H20 -> Glucose + Fructose Excès 0.000 0.000
Catalyseur : (H+) : 2.000	mol/L
Unité de temps : minute	Température : 25 ° C 💌
Etude de la cinétique :	
Etude du pouvoir rotato	ire de la solution
Valeur initiale : 11.350 Valeu	ur (temps infini) : -3.550 (en degré )
Temps maximum de la simulation :	40 min

Les paramètres de la cinétique étant fixés, on accède dans la page principale uniquement aux grandeurs que peut normalement modifier l'expérimentateur : les concentrations initiales (y compris celle de l'éventuel catalyseur), la température (celle-ci n'est proposée que si l'on a fourni les énergies d'activation) et la durée de la simulation.

La grandeur étudiée est rappelée et l'on affiche sa valeur initiale et au bout d'un temps infini. Dans le cas du suivi d'une réaction de dosage, les conditions de ce dosage sont alors proposées (volume de la prise d'essai et concentration du titrant).

Volume équivalent du dosage de 12		Prise d'essai : <mark>10.0</mark>	mL ; [ (\$203); ] = 0.100	mol/L

c) <u>Choix des données à tracer</u>

Lorsque l'on demande de tracer la simulation, on obtient, par défaut, l'évolution de la grandeur étudiée en fonction du temps. Dans la page graphe on peut alors par l'intermédiaire des boîtes de dialogue « Axe Y » et « Axe YY » modifier ou enrichir ce graphe. Les options proposées sont présentées ci-contre.

Si l'on choisit la méthode de Guggenheim  $G(t+\Delta t) = f(G(t))$  la valeur de  $\Delta t$  à prendre en compte doit alors être précisée :



Dans le cas d'une fonction personnelle, G fait référence à la grandeur au temps t, G0 (avec un zéro !) à la valeur initiale et Gfin à la valeur finale.

- Tracer la courbe simulée :
🗢 G en fonction de t
🕒 In (G) en fonction de t
🖸 1/G en fonction de t
🕥 dG/dt en fonction de t
G(t+delta t) en fonction de G(t)
<ul> <li>fonction personnelle en fonction de t</li> </ul>

#### d) Réseau de courbes

Réseau... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un réseau de courbes en cinétique.

Les mêmes choix que précédemment sont proposés pour le tracé de la courbe dans la première zone de la boîte de dialogue.

Dans la seconde, on peut soit utiliser les paramètres avancés, soit comme ci-contre choisir dans la liste déroulante un paramètre et préciser ses valeurs extrêmes et le nombre de courbes (ou l'incrément).

Tracer la courbe simulée :
C G en fonction de t
C In (G) en fonction de t
C 1/G en fonction de t
C dG/dt en fonction de t
C G(t+delta t) en fonction de G(t)
fonction personnelle en fonction de t     In(G - Gfin)
Editez ici la fonction que vous souhaitez. Notez G la fonction étudiée. Vous pouvez utiliser les constantes G0 et Gfin pour les grandeurs initiales et en fin de reaction
Deventher(c) underhar(c)
r Parametre(s) variable(s)
[H+] variable de : 1 à : 4
C Nombre de courbes
Par pas de : 1

#### e) <u>Graphe 3D</u>

Graphe 3D... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un graphe en 3D.

Les mêmes choix que précédemment sont proposés pour le tracé de la courbe dans la première zone de la boîte de dialogue.

Le premier paramètre variable est obligatoirement le temps.

Le second doit être choisi dans la zone correspondante à l'aide de la liste déroulante en précisant les valeurs extrêmes et le nombre de courbes (ou l'incrément).

Tracer la courbe simulée :	
C G en fonction de t	
C In (G) en fonction de t	
C 1/G en fonction de t	
O dG/dt en fonction de t	
	Gfin)
Editez ici la fonction que vous souhaitez. Note Vous pouvez utiliser les constantes G0 et Gfin	z G la fonction étudiée. pour les grandeurs initiales et en fin de reaction
Premier paramètre (axe x):	Second paramètre (axe y) :
temps	
	variable de : 1 à : 10
	C Nombre de courbes
	Par pas de : 1

# f) <u>Résultats du calcul</u>

Résultats... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue dans laquelle les résultats de la dernière simulation (sans réseau de courbes ni graphe 3D) sont listés.

Ré	sultats de	la simulation		N
Г	t	alpha (degré)		4
	0.000	11.350		
	1.200	9.539		
	2.400	7.948		
	22.000	-2.200		
	24.000	-2.434		
	25 200	-2 570		-
	?	Transferer dans le	tableur Créer un fichier texte Copier	Fermer

Pour une utilisation ultérieure, ces résultats peuvent être transférés dans le tableur, copiés dans le presse papier (on peut ensuite les coller dans Excel par exemple) ou enregistrés dans un fichier texte.

#### g) Calculs « ponctuels »

E	Etude du pouvo	ir rotatoire de	e la solution			E	itude du pouvo	ir rotatoire d	le la
V	aleur initiale :	11.350	Valeur (temps infini) :	-3.550		v	aleur initiale :	11.350	V
	Temps (min)	Valeur		Calcule			Temps (min)	Valeur 8.46	
	20			Efface	a)		20.00	6.12	
		0					66.41	0.00	

Calcul ponctuel... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue afin d'effectuer quelques calculs complémentaires. On peut ici, soit calculer la valeur de la grandeur pour une valeur donnée du temps, soit calculer le temps nécessaire pour obtenir telle ou telle valeur de la grandeur étudiée. Pour qu'un tel calcul soit effectué il faut que soit la zone correspondante du temps soit vide ou contienne une valeur négative.

#### h) Options de calcul

La méthode de calcul utilisée pour cette simulation est pour l'instant systématiquement la méthode de Runge-Kutta. Une boîte de dialogue accessible grâce au bouton Options calcul... dans le bandeau bas de la page principale permet de modifier la précision souhaitée dans ces calculs.

Pour une précision « moyenne » 100 points sont calculés sur l'intervalle de temps proposé.

Cette précision peut être augmentée ou diminuée grâce au curseur et la précision par défaut peut être modifiée.

Précision souhaitée pour les calc	uls en cinétique	<b>:</b> :	
	_ <u> </u>	1 1	
Faible	Moyenne		Forte
? Valeurs par défaut ▼	Revenir	Annuler	Valider
Utiliser les valeurs par d	défaut		
	origine		

#### i) <u>Données cachées</u>

A partir de la boîte de dialogue « Caractéristiques de la simulation », on peut demander Données cachées... de cacher, en mode élève, la loi de vitesse, la (ou les) constante(s) de vitesse et les éventuelles énergies d'activation correspondantes.

📕 Loi de vitesse cachée en mode élève
Constante(s) de vitesse cachée(s) en mode élève
Energie(s) d'activation cachée(s) en mode élève

# 6. <u>Etude cinétique d'un mécanisme</u>

On accède dans ce module à l'évolution des concentrations de différentes espèces intervenant dans un mécanisme. Le mécanisme est introduit comme une succession d'étapes élémentaires dont on donne la constante de vitesse.

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

On définit ici les différentes étapes élémentaires du mécanisme et les constantes de vitesse associées.

Réaction	k (unité arbitraire)	Effacer tout
A->B	1.000	
B->C	10.000	Ajouter une ligne
		Insérer une ligne
		Supprimer la réaction
		Monter Descendre

On édite dans chaque cellule du tableau l'équation chimique de chacune des étapes du mécanisme ainsi que la constante de vitesse dont l'unité de temps est arbitraire pour l'ensemble de la simulation et des traitements. Différents boutons dans la partie droite permettent d'insérer, de supprimer ou de déplacer des lignes du tableau.

#### b) La page « étude d'un mécanisme »

simulation.

On ne peut sur la page principale que modifier la concentration initiale des différentes espèces.

Si l'on souhaite maintenir la	Espèces :	A	В	C	
concentration d'une espèce	Conc. initiales :	1.000	0.000	0.000	
constante il faut ajouter un					
« c » majuscule (ou minuscu-					
le) à la valeur de la concen-					
tration initale :					
0.1c	- Simulation				
C'est aussi sur cette page que	Temps maxim	um pour la simulation :	10 (unité arbitrai	re)	
l'on précise la durée de la					

#### c) Choix des données à tracer

Lorsque l'on demande de tracer la simulation, on obtient, par défaut, l'évolution des différentes concentrations en fonction du temps.

Les options proposées sont présentées ci-contre.

Dans le cas d'une fonction personnelle, si l'on souhaite appliquer une fonction générale aux différentes concentrations d'espèces choisies on note C la concentration. Sinon, si l'on souhaite faire appel aux différentes concentrations individuelles, celles si doivent être notées C1, C2, C3...

Des cases à cocher apparaissent dans une liste pour préciser les espèces que l'on souhaite représenter sur le graphe.

Espèces à représenter :
<b>∀</b> A
🗹 B
<b>⊡</b> C

#### d) Réseau de courbes

Réseau... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un réseau de courbes.

Les mêmes choix que précédemment sont proposés pour le tracé de la courbe dans la première zone de la boîte de dialogue ; mais, cette fois on doit préciser l'espèce que l'on souhaite étudier.

Espèce à représenter : B
C en fonction de t
🖸 In (C) en fonction de t
C 1/C en fonction de t
C dC/dt en fonction de t
C fonction personnelle en fonction de t

🔘 C en fonction de t

💿 In (C) en fonction de t

○ 1/C en fonction de t

O dC/dt en fonction de t

fonction personnelle en fonction de t

Dans la seconde on peut soit choisir un paramètre dans la liste déroulante et préciser ses valeurs extrêmes et le nombre de courbes (ou l'incrément), soit utiliser les paramètres avancés et remplir le tableau.

#### e) Graphe 3D

Graphe 3D... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un graphe en 3D.

Les mêmes choix que précédemment sont proposés pour le tracé de la courbe

- Paramètre(s) varia	ble(s)				
Paramètres ava	ncés	•	3	courbes	
k1         1.000         1.000         10.000         Espèce à représenter :         © en fonction de t         © In (C) en fonction de t         © 1/C en fonction de t         © fonction personnelle en	k2 1.000 10.000 1.000	[A] 1.000 1.000	[B] 0.000 0.000 0.000	[C] 0.000 0.000	
Premier paramètre (axe x) : temps					

dans la première zone de la boîte de dialogue.

Le premier paramètre variable est obligatoirement le temps.

Le second doit être choisi dans la zone correspondante à l'aide de la liste déroulante en précisant les valeurs extrêmes et le nombre de courbes (ou l'incrément).

#### f) <u>Résultats du calcul</u>

Résultats... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue dans laquelle les résultats de la dernière simulation (sans réseau de courbes ni graphe 3D) sont listés.

suitats di	e la simulatior	n		
t	A	В	C	l
0.000	1.000	0.000	0.000	
0.050	0.607	0.303	0.090	
0.100	0.368	0.368	0.264	
0.950	0.000	0.001	0.999	
1.000	0.000	0.000	1.000	
1.050	0.000	0.000	1 000	•

Pour une utilisation ultérieure, ces résultats peuvent être transférés dans le tableur, copiés dans le presse papier (on peut ensuite les coller dans Excel par exemple) ou enregistrés dans un fichier texte.

#### g) Calculs « ponctuels »

Calcul ponctuel... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue afin d'effectuer quelques calculs complémentaires. On peut ici, calculer pour une série de valeurs du temps (que l'on précise dans la première colonne), les valeurs des différentes concentrations.

Temps	[A]	[B]	[C]	Calculer
1				
2				Effacer
3	1			

#### h) Options de calcul

Comme pour l'étude « expérimentale » d'une cinétique, la méthode de calcul utilisée pour cette simulation est pour l'instant systématiquement la méthode de Runge-Kutta. Une boîte de dialogue accessible grâce au bouton Options calcul... dans le bandeau bas de la page principale permet de modifier la précision souhaitée dans ces calculs.

Pour une précision « moyenne » 100 points sont calculés sur l'intervalle de temps proposé.

Cette précision peut être augmentée ou diminuée grâce au curseur et la précision par défaut peut être modifiée.

Précision souhaitée pour les calo	culs en cinétique : 		
Faible	Moyenne		Forte
Valeurs par défaut         I           Utiliser les valeurs par         Définir comme valeur p           Définir comme valeur p         I	Revenir défaut par défaut origine	Annuler	Valider

#### i) <u>Données cachées</u>

A partir de la boîte de dialogue « Caractéristiques de la simulation », on peut demander Données cachées... de cacher, en mode élève, le mécanisme et la (ou les) constante(s) de vitesse.

Mécanisme caché en mode élève

🦳 Constante(s) de vitesse cachée(s) en mode élève

# 7. Etude thermodynamique d'un équilibre

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

Cette boîte de dialogue permet d'introduire l'équation chimique de l'équilibre étudié.

Non métaux	Métaux	Solution	Orga.	Divers	
H20	H2	02	H20	)2	03
С	C(dia)	CO	CO2	2	HCN
N2	NO	N20	NO:	2	
	N204	N205			

Les espèces sont sélectionnées dans la table où elles sont classées en différentes catégories : non métaux, métaux et ions dérivés, espèces en solution, composés organiques et divers.

Coefficients stoechiométriques

Imposer à l'espèce n°

un coefficient algébrique de :

-1

C Tous entiers

On clique ensuite sur le bouton <u>Ajouter</u> pour ajouter l'espèce sélectionnée à la liste des espèces qui interviennent dans l'équilibre. La première espèce de la liste doit obligatoirement être un réactif.

	Espèces intervenant dans la réaction—						
(	(La première doit être un réactif)						
		N2					
	Aiouter	112					
		H2					
	Supprimer Ajou	ter l'espèce sélectionnée					
	Tout supprimer						
	rout suppliner						
		L					

	Ľ	équation	chimique	apparaît en	dessous :	
--	---	----------	----------	-------------	-----------	--

Equation bilan : N2 + 3 H2 == 2 NH3

Il est possible d'imposer le coefficient stœchiométrique d'une des espèces à l'aide de la zone d'édition présentée ci-contre.

# b) <u>La page « étude thermodynamique d'un équilibre »</u>

(i) Onglet « Données thermodynamiques »

Etude de l'équilibre Données thermodynamiques			
N2	H2	NH3	
DfH* (kJ/mol) 0.0	0.0	-46.1	
S* (J/K/mol) 191.6	130.7	192.4	
DfG* (kJ/mol) 0.0	0.0	-16.4	
Cp* (J/K/mol) 29.1	28.8	35.1	
Caractéristiques de la réac 298 K	tion		
K* = 5.849E+005	DrG* =	-33.0 kJ/mol DrH* = -92.2 kJ/mol DrS* = -198.8 J/K/mol	
Utiliser les valeurs tabu	llées	DrCp* = -45.5 J/K/mol	

On peut ici consulter les grandeurs thermodynamiques standard propres à la réaction. On dispose alors d'un certain nombre de zones d'édition pour  $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0$ ,  ${\rm S}^0$ ,  $\Delta_{\rm f} {\rm G}^0$ ,  $C_p^0$  de chacune des espèces puis, toujours à 298 K, de  $\Delta_{pp} C^0$ ,  $\Delta_{\rm r} {\rm S}^0$ ,  $\Delta_{\rm r} {\rm H}^0$ ,  ${\rm A}^0$ ,  ${\rm K}^0$  pour l'équilibre étudié.

Ces différentes valeurs peuvent être modifiées et une mise à jour dynamique des grandeurs liées est automatiquement effectuée. Les grandeurs qui ne sont plus cohérentes avec les modifications effectuées sont en principe effacées. Si on clique sur le bouton Utiliser les valeurs tabulées , les valeurs seront réinitialisées.

Grandeur modifiée	Grandeur(s) mise(s) à jour	Grandeur(s) effacée(s)
$\Delta_{ m f} { m H}^0$	$\Delta_{\rm r} {\rm H}^0, \Delta_{\rm r} {\rm G}^0, {\rm K}^0$	
$S^0$	$\Delta_{\rm r} { m S}^0,  \Delta_{\rm r} { m G}^0,  { m K}^0$	
$\Delta_{\rm f} { m G}^0$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^0,{\rm K}^0$	$\Delta_{\rm r} {\rm S}^0,  \Delta_{\rm r} {\rm H}^0$
$C_p^0$	$\Delta_{rp}C^0$	
$\Delta_{\rm r} { m H}^0$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^0, {\rm K}^0$	$\Delta_{ m f} { m H}^0$
$\Delta_{\rm r} { m S}^0$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^0,{\rm K}^0$	$S^0$
$\Delta_{\rm r} { m G}^0$	K <sup>0</sup>	$\Delta_{\rm f} {\rm H}^0,{\rm S}^0,\Delta_{\rm f} {\rm G}^0,\Delta_{\rm r} {\rm S}^0,\Delta_{\rm r} {\rm H}^0$
K <sup>0</sup>	$\Delta_{ m r} { m G}^0$	$\Delta_{\rm f} {\rm H}^0,{ m S}^0,\Delta_{\rm f} { m G}^0,\Delta_{\rm r} { m S}^0,\Delta_{\rm r} { m H}^0$
$\Delta_{rp}C^0$		$C_p^0$

Les éventuels changements effectués dans cette partie « Données thermodynamiques » sont pris ensuite en compte dans la partie « Etude de l'équilibre ».

(ii) Onglet « Etude de l'équilibre »

C'est ici qu'on réalise l'étude thermodynamique de l'équilibre.



Dans la zone du haut on précise les quantités de matière initiales pour l'équilibre. On peut, pour par exemple étudier un déplacement d'équilibre, recopier l'état d'équilibre obtenu dans l'état initial en cliquant sur le bouton **t** 

Dans la zone centrale on précise, entre autre, les grandeurs thermodynamiques de réaction, la constante d'équilibre et la température de la réaction. Lorsqu'on modifie une de ces valeurs, les calculs nécessaires sont effectués et les grandeurs calculées sont mises à jour (cf. tableau sur les changements de données thermodynamiques). On peut également, dans cette zone spécifier si la réaction a lieu à pression ou volume constant ; la valeur de la pression (en bar) ou du volume (en litre) est alors nécessaire. On peut aussi préciser si l'on doit, ou non, tenir compte d'un éventuel gaz inerte.

Dans la partie basse, un certain nombre de résultats apparaissent : produit réactionnel initial, affinité chimique initiale, pression initiale, avancement à l'équilibre et pression finale. Un symbole →, = ou ← précise le sens de déplacement de l'équilibre à partir de l'état initial. Notons que l'on symbolise ici

l'équilibre  $\equiv$  si l'on a  $\frac{\left|\Pi - K^{0}\right|}{K^{0}} < 10^{-3}$ ; si l'on souhaite une précision plus grande, il faudra alors se fier au signe de l'affinité chimique initiale dont la valeur numérique est, de toute façon, affichée.

-52-

#### c) <u>Tracé de courbes</u>

# Tracer

Par défaut lorsqu'on accède à la page graphe, on trace l'avancement de la réaction en fonction de la température. Sur la page graphe, l'appel de la boîte de dialogue « Axe Y » (puis éventuellement ultérieurement « Axe YY » permet alors de choisir

ce que l'on souhaite tracer.

En ordonnée, une liste déroulante propose de tracer l'avancement à l'équilibre, le rendement, la valeur de K0, le produit réactionnel, l'affinité chimique, l'enthalpie libre de réaction, la pression à l'équilibre ou

```
En ordonnée :
                        ???
 Choix de l'ordonnée :
 ordonnée choisie
                        Avancement à
    In (ordonnée)
 C
                                                  ΔŤ
                         lendement
    1/ordonnée
                        Produit réactionnel
                        Affinité chimique
 C fonction personnel
                        Enthalpie libre de réaction
                        Pression à l'équilibre
                        Nombre de mole
```

encore la quantité de matière ou la fraction molaire d'une (ou de plusieurs) espèces à préciser dans la liste qui s'affiche alors.

Pour la grandeur choisie, on pourra représenter soit effectivement celle-ci, soit son logarithme, son inverse ou une fonction personnelle.

Fonction personnelle de l'ordonnee	
Editez ici la fonction que vous soul	naitez. Notez Y l'ordonnée. Vous pouvez utiliser les constantes R, TO.
Notez n1 le nombre de mole de N2	, n2 celui de H2, n3 celui de NH3.

Si on utilise une fonction personnelle, l'ordonnée sera notée Y et l'on peut faire référence aux quantités de matière n1, n2, n3... des différentes espèces.

En abscisse :					
Choix de l'abscisse :	Température	variable de :	300	à: 🗌	600
abscisse choisie	??? Température				
🖸 In (abscisse)	Pression				
O 1/abscisse	volume n(N2)initial				
C fonction personne	n(H2)initial n(NH3)initial				
	Avancement				

En abscisse, on pourra choisir la température, la pression, le volume, l'avancement ou la quantité de matière initiale d'une des espèces intervenant dans l'équilibre. Avec, là encore, possibilité de représenter une fonction personnelle de cette abscisse (qui sera alors notée X).

#### d) <u>Réseau de courbes</u>

Réseau... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un réseau de courbes.

L'onglet « Grandeur étudiée » correspond exactement à ce que nous venons de décrire pour le dialogue « Axe Y » (ou « Axe YY »).

Grandeur étudiée Paramètre(s) variable(s)					
Paramètres avancés	1	courbes		Compléter	
???				u (Chan in an an	
l empérature	n(inz)initiai	n(H2)Initial	n(INH3)Initial	n(Gaz inertejii	
Pression	0.446	1.338	10.000	0.000	
Volume パ					
n(N2)initial					
n(H2)initial					
n(NH3)initial					
n(Gaz inerte)initial					
Paramètres avancés					

Le choix du (ou des) paramètre(s) variable(s) se fait dans l'onglet du même nom. On y retrouve une liste déroulante proposant le choix des mêmes paramètres que pour l'abscisse (on devra alors préciser

les valeurs extrêmes et le nombre de courbes ou l'incrément) mais aussi de paramètres avancés qu'il faudra alors introduire dans le tableau.

e) <u>Graphe 3D</u>

Graphe 3D... dans le bandeau bas de la page principale permet d'accéder à une boîte de dialogue pour le tracé d'un graphe en 3D.

Dans la première zone de la boîte de dialogue, les mêmes choix que précédemment sont proposés pour la grandeur représentée sur l'axe z

– Grandeur étudiée (axe z)			
Choix de l'ordonnée : 🛛 Avancement à l'équilibre 🔄 💌			
📀 ordonnée choisie			
🔘 In (ordonnée)			
C 1/ordonnée			
C fonction personnelle de l'ordonnee			

Les paramètres sur les axes x et y sont ensuite spécifiés dans les zones d'édition correspondantes.

Premier paramètre (axe x) :	Second paramètre (axe y):
Température	???
variable de : 300 à : 650	??? Température Pression
Nombre de points : 100	Volume n(N2)initial n(H2)initial
C Par pas de :	n(NH3)initial Avancement

# 8. Calorimétrie

a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

Comme dans le cas de l'étude thermodynamique d'un équilibre, cette boîte de dialogue permet d'introduire l'équation chimique de la réaction étudiée et son fonctionnement est identique. On trouve juste un bouton supplémentaire : Combustion qui permet lorsqu'on a introduit un composé organique dans la liste d'obtenir son équation de combustion.

b) La page « étude calorimétrique d'une réaction »

(i) Onglet « Données thermodynamiques »

Calorimétrie Réa	iction auto-entreter	nue   Pression d'exp	blosion Données	thermodynamiques	
	C4H10	02	C02	H20	
DfH* (kJ7mol) :	-126.2	0.0	-393.5	-285.8	
Cp* (J/K/mol) :	97.5	29.4	37.1	75.3	
Lvap (kJ/mol) :				40.7	
Cp* (g) (J/K/mol)	н			33.6	
DrH*	-2877.0	J/mol DrCp	*= 236.6	J/K/mol	Utiliser les valeurs tabulées

On peut ici consulter les grandeurs thermodynamiques standard propres à la réaction. On dispose alors d'un certain nombre de zones d'édition pour  $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0$ ,  $C_p^0$  de chacune des espèces (L<sub>vap</sub> et  $C_p^0$ (gaz) de l'eau) puis, toujours à 298 K, de  $\Delta_{p}C^0$  et  $\Delta_{\rm r}{\rm H}^0$ .

Ces différentes valeurs peuvent être modifiées et une mise à jour dynamique des grandeurs liées est automatiquement effectuée. Si on clique sur le bouton Utiliser les valeurs tabulées , les valeurs seront réinitialisées.

Les éventuels changements effectués dans cette partie « Données thermodynamiques » sont prises ensuite en compte dans les études calorimétriques.

Calorimétrie Réact	ion auto-entretenue	e 🏾 Pression d'ex	kplosion 🛛 Données	thermodynamiques			
Equation bilan :	C4H10 +	13/2 02	→ 4 CO2	+ 5H20			
n (t = 0) :	1.000	6.500	0.000	0.000			
n (final) :	0.000	0.000	4.000	5.000			
	🔽 Chauffé	🔽 Chauffé	🔽 Chauffé	🔽 Chauffé			
Constituant inerte :	diazote	Nombre	e de mole : <mark>26</mark>	Cp* 29.1	J/K/mol		
DrH*	-2877.0 kJ/	mol DrCj	p* = 236.6	J/K/mol	Utiliser les valeurs tabulées		
	Capacité	du calorimètre :	- (h) 400	J/K Rendeme	ent de la réaction : 100 %		
			Dialogue de dé	termination de la capac	ité calorifique d'un calorimètre		
Température initiale des réactifs : 298 K							
Te	mpérature finale :	2102 1	к				

#### (ii) Onglet « Calorimétrie »

On effectue ici le calcul de la température finale : 2102 \* atteinte dans un calori-

mètre lors d'une réaction adiabatique.

L'enthalpie standard de réaction est affichée (et peut être modifiée). On peut préciser les quantités de matière initiales des différents réactifs, l'existence ou non d'un constituant inerte (et sa quantité) et le rendement de la réaction. On peut également préciser en décochant une des cases Chauffé que

l'espèce en question n'est pas chauffée (comme par exemple dans le cas d'un gaz qui s'échappe).

La capacité du calorimètre est également demandée. On peut introduire une valeur nulle

 Le calorimètre contient initialement : 100 mL d'eau à la température de : 25 °C
On détermine la capacité du calorimètre par :
Ajout d'un volume     100     mL d'eau à la température de :     60.2     *C
C Ajout d'une masse :
C Passage d'un courant :
La température atteinte est de : 40.1 °C

pour le calcul d'une température de flamme. On peut également cliquer sur le bouton Capacité du calorimètre : pour accéder à une boîte de dialogue offrant la possibilité de calculer la capacité calorifique du calorimètre.

On exploite, pour ce faire, l'élévation de température d'une certaine masse d'eau contenue dans le calorimètre lors de l'ajout d'une autre quantité d'eau ou d'un solide à une autre température ou par le passage d'un courant pendant un certain temps.

(iii) Onglet « Réaction auto-entretenue »

Température initiale des réactifs :	298	*K	Température de la réaction : 1000	°К
Température finale :	1295	۴K		

On opère exactement comme précédemment en précisant toutefois la température initiale des réactifs à chauffer et la température de la réaction.

(iv) Onglet « Pression d'explosion »

C Volume du réacteur :		
Pression initiale : 1	bar	
Terre for the 1-31 day of a 17 an	200 10	
i emperature initiale des reactirs :	230 N	
Température finale :	985 <b>*K</b>	Pression finale : 510 bar

On opère exactement comme précédemment. Après avoir indiqué la pression initiale dans la bombe calorimétrique (ou le volume initial de celle-ci) la température finale et la pression atteinte sont calculées.

# 9. <u>Diagramme d'Ellingham</u>

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

Type de diagramme souhaité :       Système(s) métal/oxyde étudié(s)         Diagramme d'Ellingham :       des oxydes         Entre       300       et :       2000       K         Supprimer le système métal/oxyde       Supprimer le système métal/oxyde								
Nouveau système métal/oxyde       Système métal/oxyde       Ajouter le système métal/oxyde       Annuler l'ajout du système								
Espèce         DfH* (kJ/mol)         S* (J/K/mol)         Tfus* (K)         Lfus (kJ/mol)         Tvap* (K)         Lvap (kJ/mol)           C         0.0         5.7         3923          5100         711.0           C0         110.5         197.7         74         0.8         82         6.0           C02         -393.5         213.7         217         8.3         195            02         0.0         205.0								

Le principe général de fonctionnement de cette boîte de dialogue est semblable à celui d'un diagramme potentiel-pH (ou celui de l'étude de la cinétique d'une réaction rédox). Une liste déroulante permet de choisir entre le tracé d'un diagramme d'Ellingham d'oxydes ou de chlorures. Le domaine d'étude doit également être précisé.

Ensuite on clique sur le bouton <u>Ajouter un système métal/oxyde</u> pour laisser apparaître dans la partie centrale de la boîte de dialogue la zone de saisie du nouveau système métal-oxyde à sélectionner (ou ultérieurement du système à consulter/modifier lorsqu'on aura cliqué sur celui-ci dans la liste des systèmes étudiés).

Le système métal-oxyde (ou chlorure) doit être choisi dans la liste déroulante. Un premier onglet contenant les données thermodynamiques pour ce système est présenté. On peut changer dans les différentes cellules les valeurs proposées. Dans les autres onglets, les équations des différentes droites d'Ellingham entre métal et oxyde apparaissent :

Données CO/C CO2/CO	
Provide 12 C + 02 - 2 C0	
Réaction : 20+02==200	
300 < T < 2000 : deltaRG*(T) = -221.1 + -178.9 10-3 T (kJ/mol)	

Les différentes équations des droites après dismutation ne sont pas affichées ici.

#### b) La page « diagrammes d'Ellingham »



La liste des systèmes sélectionnés est affichée sur la page principale.

Dans le cas d'un système pour lequel un phénomène de dismutation intervient (comme par exemple pour le diagramme du carbone et de ses oxydes) on peut :



- (a) tracer le diagramme sans tenir compte de la dismutation ;

- (b) tracer le diagramme "définitif" que l'on obtient en tenant compte des éventuels phénomènes de dismutation ;
- (c) superposer les deux diagrammes précédents. Dans ce cas, le diagramme avant dismutation est tracé en pointillé.

Abad	ues de pression de dioxygê	ine
IV.	Superposer des droites H 1	in p[02]
	p(02)(bar)	-
	0.25	
	1e-2	
	1e-4	
	1e-10	
		10

En cochant la case  $\bigtriangledown$  Superposer des droites R T ln p(D2) on fait apparaître une table des valeurs de p(O<sub>2</sub>) pour lesquelles on souhaite tracer une droite R.T.ln(p(O<sub>2</sub>)). Il suffit d'inscrire les valeurs souhaitées dans une les différentes cellules.



Cliquer sur le bouton **Résultats...** permet d'accéder aux différentes équations des droites obtenues dans le diagramme d'Ellingham :

Carbone (avar	nt dismutation)		
CO/C	300 < T < 2000	DrG* = -221.06 - 0.179 T (kJ/mol)	
C02/C0	300 < T < 2000	DrG* = -565.94 + 0.173 T (kJ/mol)	
Carbone (aprè	s dismutation)		
CO/C	981 < T < 2000	DrG* = -221.06 - 0.179 T (kJ/mol)	
C02/C0	981 < T < 2000	DrG* = -565.94 + 0.173 T (kJ/mol)	
C02/C	300 < T < 981	DrG° = -393.50 - 0.003 T (kJ/mol)	

# c) <u>Graphe</u>



Lorsqu'on se retrouve sur le graphe avec le tracé du diagramme d'Ellingham des différents systèmes sélectionnés, on peut utiliser l'outil « Abaques » pour superposer une droite passant par l'origine et de pente R  $\ln(p(O_2))$ .

La boîte de dialogue sur les propriétés de l'abaque permet d'afficher la valeur de p(O2) correspondante.

Θ	p(02) pour l'abaque (liée à la droite)
o	p(02) pour l'abaque (zone de texte vectorielle)

Les noms des différentes espèces sur le graphe apparaissent sous forme de zones de texte vectoriel. On peut donc modifier la position, l'aspect, le libellé de ceux-ci (ou mêmes les supprimer) en passant en mode vectoriel puis en les sélectionnant.

# 10. Diagramme binaire

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

Le choix du type de diagramme que l'on souhaite tracer se fait en sélectionnant l'onglet correspondant dans la boîte de dialogue.

#### (i) Diagramme isotherme liquide-vapeur

Diagramme isobare liquide-vapeur	Diagramme isotherme liquide-vapeur	Diagramme isobare solide-liquide
- Corps purs :		
A : A	masse molaire : 100 g/mc	l Psaturante <mark>0.2</mark> bar
B:B	masse molaire : 120 g/mo	l Psaturante <mark>0.4</mark> bar
Caractéristiques du diagran	me avec en abscisse : C Fraction	n molaire en B
C Mélange idéal		i massique en b
Ecart à l'idéalité	(log gammai =	W(1-xi)^2/RT : W = 4.0 kJ/mol)
C Phénomène d'azéotropie		

Les propriétés des corps purs sont saisies dans la zone Corps purs :- On placera obligatoirement sur le diagramme le composé A à gauche et le composé B à droite, l'abscisse étant soit la fraction molaire, soit la fraction massique de B. La masse molaire n'est pas nécessaire (sauf si on demande un diagramme en fraction massique). Pour un diagramme isotherme, il faut bien sûr donner la pression de vapeur saturante. Si le composé est reconnu dans la base de données, les valeurs tabulées sont proposées.

Dans la partie centrale du dialogue on définit les propriétés du système binaire étudié.

- Le mélange peut :
  - être idéal ;
  - présenter un écart à l'idéalité, le modèle des solutions strictement régulière est alors adopté pour tracer l'allure de la courbe. On demande la valeur de W pour un coefficient d'activité de

l'espèce i tel que  $\ln \gamma_i = \frac{Wx(1 - \tau_i)^2}{RT}$ . Une valeur trop importante de W peut donner des résultats aberrants sur le graphe.

• soit donner les coordonnées de l'azéotrope. Le programme cherche alors la valeur de W de la fonction précédente pour passer au plus près des coordonnées données. Si la valeur n'est pas trouvée, le résultat peut être aberrant.

(ii) Diagramme isobare liquide-vapeur

N			۲ <u> </u>			1		
Diagramme isobare liquide-vapeur	Diagramme isotherme	e liquide-vapeu	r   Diagramme is	obare solid	le-liqu	uide		
Corps purs :								
A : Toluène	masse molaire :	92.0 g/m	ol Tébullition	110.6	°C	Lébullition	50.0	kJ/mol
B : H20	masse molaire :	18.0 g/m	ol Tébullition	100.0	°C	Lébullition	40.7	kJ/mol
Constériation du discomm	Fraction molaire en B							
Caracteristiques du diagram	ille avec en abscisse	· C Fractic	n massique en F	2				
C Mélange idéal		2 Tracke	in indesidae en p	<u></u>				
C Ecart à l'idéalité								
C Phénomène d'azéotropie								
C Liquides non miscibles	x(hétéroazéotro	pe) 0.45	T (hétéroazéo	otrope) 8	4.1	°C		

Le principe est le même que précédemment (bien sûr cette fois on introduit la température d'ébullition des corps purs). Une option supplémentaire est proposée : le cas de liquides non miscibles pour lequel il faut donner les compositions de l'hétéroazéotrope.

On pourra par la suite tracer le diagramme soit en fraction massique, soit en fraction molaire mais les données introduites dans la boîte de dialogue font référence aux fractions molaires si on a coché le bouton 💽 Fraction molaire en B, aux fractions massiques si on a coché 💽 Fraction massique en B.

(iii) Diagramme isobare solide-liquide

Diagramme isobare liquide-vapeur	Diagramme isotherme liqu	iide-vapeur	Diagramme iso	bare solide	-liquide		
- Corps purs :							
A: Mg	masse molaire : 24.	3 g/mol	Tfusion	650.0	°C Lfusion	9.2	kJ/mol
B : Zn	masse molaire : <mark>65.</mark>	4 g/mol	Tfusion	420.0	°C Lfusion	6.7	kJ/mol
Caractéristiques du diagram	me avec en abscisse :	Fraction r	nolaire en B				
Caracteristiques du diagram	ine avec en abscisse.	C Fraction r	nassique en B				
C Mélange idéal			·				
C Ecart à l'idéalité							
C Phénomène d'azéotropie							
C Solides non miscibles							
Existence de composés définis	3	1	composés (fus	sion congru	ente)		
Formule x com	p. Tfus (°C) Lfus (kJ/r		x eutectique	e Teutec. (	(°C)		
MgZn2 0.67	590.0 0.0		0.30	340.0			
			0.92	360.0			

Les propriétés des corps purs sont introduites comme précédemment.

On pourra par la suite tracer le diagramme soit en fraction massique, soit en fraction molaire mais les données introduites dans la boîte de dialogue font référence aux fractions molaires si on a coché le bouton 💽 Fraction molaire en B , aux fractions massiques si on a coché 🖸 Fraction massique en B.

On peut envisager :

- une solution solide idéale ;
- une solution solide avec écart à l'idéalité ;
- une solution solide avec phénomène d'azéotropie ;
- le cas de deux solides non miscibles (les coordonnées de l'eutectique sont alors demandées) ;
- le cas d'un système binaire avec composés définis (à point de fusion congruente pour l'instant !). On précise alors le nombre de composés définis et dans les cellules correspondantes la formule, composition, température de fusion de ce(s) composé(s) défini(s) ainsi que la composition des eutectiques mis en jeu.

#### b) La page « diagramme binaire »

Binaire solide	<ul> <li>liquide avec composé(s) dé</li> </ul>	fini(s)	
A: Mg		Zn	: B
En abscisse :	<ul> <li>Fraction molaire en B</li> <li>Fraction massique en B</li> </ul>		
- Courbes d'an	alyse thermique refroidissement chauffage		
x(B) 0.2 0.4 0.6	×		

Les caractéristiques du diagramme binaire sont rappelées.

On propose de tracer soit un diagramme en fraction molaire de B, soit en fraction massique de B (à condition toutefois qu'on ait donné les masses molaires !). Ce choix correspond au tracé qui sera effectivement réalisé et non aux abscisses des azéotropes, eutectiques... définies dans le dialogue précédent.

Au lieu de tracer le diagramme binaire on peut, dans le cas des diagrammes isobares tracer l'allure des courbes d'analyse thermique. Il faut pour cela cocher la case **r** Tracer et préciser dans le tableau les valeurs des fractions molaires (ou massiques) en B souhaitées.

On se reportera au chapitre II-3.b) de ce document pour le tracé du diagramme binaire et des courbes d'analyse thermique sur deux graphes différents.

#### c) <u>Graphe</u>

Les noms des différentes espèces sur le graphe apparaissent sous forme de zones de texte vectoriel. On peut donc modifier la position, l'aspect, le libellé de ceux-ci (ou mêmes les supprimer) en passant en mode vectoriel puis en les sélectionnant.



Lorsqu'on se retrouve sur le graphe avec le tracé du diagramme binaire, on peut accéder à l'outil « Moments chimiques » qui permet lorsqu'on clique dans un domaine biphasé de calculer la quantité de matière (ou le masse) dans les deux phases en équilibre ainsi que leurs compositions.

#### d) Données cachées

A partir de la boîte de dialogue « Caractéristiques de la simulation », on peut demander Données cachées... de cacher, en mode élève, soit le diagramme soit les courbes d'analyse thermique.

On peut aussi empêcher l'affichage des différentes phases présentes sur le diagramme (ou modifier le libellé par des lettres ou des numéros).

I ne pas ancher le diagramme binaire en mode eleve
📕 Ne pas afficher les courbes de refroidissement en mode élèv

#### Nom des espèces sur le graphe

- Afficher normalement le libbellé des différents domaines
- C Indicer le libbellé des différents domaines sous la forme A, B, C...
- C Indicer le libbellé des différents domaines sous la forme 1, 2, 3...
- 🔿 Ne pas afficher le libbellé des différents domaines

#### 11. <u>Spectroscopie</u>

Ce module ne consiste pas à simuler un spectre mais à tracer un spectre UV-visible obtenu par ailleurs et à réaliser quelques traitements classiques.

#### a) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

🔽 Spectre d'un	indicateur coloré pKa de l'ind	icateur : 4.2							
Nombre de spectres : 2									
Longueur d'onde	variable de : 400 à : 65	i0 nm par pas de : 1 nm							
Quantités en : 🧕	/L								
lambda (nm)	Absorbance	Absorbance							
Titre :	Solution d'indicateurs (forme acide)	Solution d'indicateurs (forme basique							
Quantité :	8.000E-003	8.000E-003							
400.000	0.188	0.056							
401.000	0.192	0.053							
402.000	0.195	0.050							
403.000	0.199	0.047							
404.000	0.203	0.044							
405.000	0.207	0.041							

Une case à cocher Spectre d'un indicateur coloré vous permet de préciser si le(s) spectre(s) donnés correspond(ent), ou non, aux deux formes (acide et basique) d'un indicateur coloré. Dans ce cas, le nombre de spectres est fixé à 2. Sinon cette zone d'édition demeure valide et l'on doit alors préciser le nombre de spectres fournis.

Ensuite, on doit préciser les valeurs extrêmes des longueurs d'onde ainsi que l'incrément. La première ligne du tableau correspond au titre à donner à chacun des spectres ; la seconde à la concentration utilisée pour ce spectre (on choisit dans la liste déroulante s'il s'agit d'une concentration en g/L ou en mol/L).

Puis... on édite les différentes valeurs des absorbances...

Il est possible de copier les valeurs depuis un tableur extérieur comme Excel par simple copier/coller. On peut aussi importer un fichier texte dans le tableur intégré à ChimGéné, copier les données du tableur et les coller ici.

b) La page « spectroscopie »

(i) L'onglet « Données spectroscopiques »

Données spectroscopiques pKa indicateur coloré						
	lambda (nm)	A(acide)	A(base)			
	400.0	0.188	0.056			
	401.0	0.192	0.053			
	402.0	0.195	0.050			

On retrouve ici les valeurs de l'absorbance en fonction de lambda pour les différents spectres étudiés.

(ii) L'onglet « pKa d'un indicateur coloré »

Cet onglet n'est proposé que si l'on a coché la case 🔽 Spectre d'un indicateur coloré dans le dialogue caractéristique de la simulation.

Données spectroscopiques pKa indicateur coloré		
- Spectres à ajouter aux formes acides et basiques		
Libellé du mélange	pH	
Echantillon n° 1	3	Elfacer tout
Echantillon n* 2	4	
Echantillon n° 3	5	
Echantillon n° 4	6	<b>+</b>
Traitement des données		
	рН	log((D-Da)/(Db-D))
	3.00	-1.20
Longueur d'onde choisie : 592 nm	4.00	-0.20
	5.00	0.80
	6.00	1.80
Transview(D, Da)/(Db, D) on femalian du ald		
nacenog(o-ba)/(bb-b) en fonction du pr		

Cet onglet permet de simuler le traitement effectué pour la recherche du pKa de l'indicateur coloré étudié. Dans la partie du haut du diagramme, on indique le pH (et éventuellement le nom) des différents mélanges étudiés.

Pour la longueur d'onde optimale (différence d'absorption maximale entre la forme acide et la forme basique de l'indicateur), un second tableau donne le résultat du calcul, pour les pH précédents, de  $\log \frac{DB}{DD}_{a}$ .

Si on coche la case à cocher  $\Box$  Tracer log(D-Da)/(Db-D) en fonction du pH on tracera sur le graphe  $\log \frac{DD}{Dp}$  en





#### (iii) Onglet « Beer-Lambert »

nnées spectroscopiques Beer-	Lambert		
Concentration (mmol/L)	ou dilution v (v * CO)	Absorbance	
10	1 000	0.820 Effacer tou	Jt
5	0.500	0.410	
2.5	0.250	0.205	
1	0.100	0.082	
•			
Concentration C0 de la solution	n mère : 10.000 mmol/L		
Longueur d'onde choisie :	394 nm		
Absorbance de la solution :	? => concentration	on de l'espèce : 0.0 mmol/L	
Etalonnage			

Cette partie permet de simuler le traitement effectué lors de la vérification de la loi de Beer-Lambert. On précise la concentration de la solution étudiée (ou la dilution à partir de la solution mère dont la concentration est précisée) et l'absorbance correspondante est calculée (pour la longueur d'onde du maximum d'absorption ou pour une autre valeur d'ailleurs). Ensuite, si on indique l'absorbance d'une solution, sa concentration est calculée.

Si on coche la case **Etalonnage**, on tracera, à la place du spectre, la vérification de la loi de Beer-Lambert : absorbance en fonction de concentration.

# 12. Cristallographie

#### a) Collection

Comme pour les autres modules on peut, bien sûr, créer des cristaux dans la boîte de dialogue « caractéristiques de la simulation ». Toutefois précisons que vous disposez en cristallographie d'une collection relativement complète avec plus d'une centaine de structures (la liste est présentée dans le guide des collections). Les différents paramètres de mailles et rayons utilisés proviennent du livre « Structure and properties of Inorganic Solids » de F. S. Galasso (Pergamon Press).



Dans la collection, les différents cristaux sont regroupés par type de structure (et non pas par mode de liaison).

#### b) Dialogue « Caractéristiques de la simulation »

Dans la partie supérieure de la boîte de dialogue, outre la formule du cristal étudié, on doit avant tout choisir le type de cristal que l'on souhaite représenter :

Cristal de type : — Métallique	C Ionique	C Covalent	C Moléculaire

(i) Onglet « Réseau »

Réseau Motif Eléments à ajouter							
Système cristallin : ???	<u> </u>						
a (pm) = 100 b (pm) =	100 c (pm) = 100						
alpha = 90 beta =	90 gamma = 90						
Noeuds du réseau Nombre de noeuds :	1						
Coordonnées cristallographiques :	x y z 0 0 0						

Cet onglet permet de définir le réseau du cristal. On doit préciser les paramètres cristallins a, b, c (en picomètre), les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (en degré) et le nombre de nœuds et leur position x, y, z en coordonnées « cristallographiques ». x, y et z sont donc compris entre 0 et 1. On peut introduire des valeurs fractionnaires comme 1/2.

liste Toutefois un certain nombre de réseaux sont prédéfinis et la déroulante Système cristallin : 222 permet d'en choisir un. Les différentes zones d'édition précédentes sont alors remplies.

Les choix proposés dépendent, bien sûr, du type de cristal que l'on a choisi.



Cristal métallique

Cristal ionique

Cristal covalent

Cristal moléculaire

#### (ii) Onglet « Motif »

Cet onglet permet de spécifier le motif que l'on trouve aux nœuds du réseau préalablement définis.

Réseau Motif Eléments à ajouter								
Nombre de motifs : 4								
Motif 1 Motif 2 Motif 3 Motif 4								
Coordonnées cristallographiques du motif : x = 1/2 y = 0 z = 1/2								
Nombre d'atomes dans le motif :	3							
Caractéristiques et coordonnées des atomes (pm) dans le motif :       Formule       Rayon (pm)       Couleur       x (pm)       y (pm)       z (pm)         C       57       0       0       0         O       49       61       61       -61								
	0	49		-61	-61	61		

Sur un cristal que l'on crée, il faut avant tout d'abord préciser le nombre de motifs. On propose alors autant de nouveaux onglets que de motifs.

Ici, on affiche, par exemple, le troisième motif de la carboglace (prédéfinie dans les cristaux moléculaires comme un réseau cubique avec 1 nœud (0,0,0) et 4 motifs).

Par motif il faut donner : les coordonnées cristallographiques x, y, z (entre 0 et 1) du motif dans le réseau et le nombre d'atomes par motif.

Ensuite on doit préciser dans les zones d'édition correspondantes de la table la formule (éventuellement), le rayon, la couleur et les coordonnées des atomes dans le motif mais, attention, il s'agit cette fois des coordonnées « réelles » en picomètres des atomes par rapport à l'origine du motif (en x, y, z).

Formule	Rayon (pm)		Couleur	x (pm)		
С	57			0		
0	49	H	Hayon atomique			
0	49 R		Rayon covalent			
		R	layon ionique			
	F		ayon Van der	Waals		

Si la formule correspond à un élément chimique, un clique droit dans la colonne rayon fait apparaître le choix entre diffé-

rents types de rayons. On affiche alors la valeur souhaitée (ou 0 si elle n'est pas trouvée dans la base de données).

Formule	Rayon (pm)	Couleur	x (pm)			
С	170		0			
0	Tous les C identiques à celui-ci					

Si on retrouve un même atome dans plusieurs motifs, on peut attribuer les mêmes caractéristiques (rayon et couleur) à celuici. Un clique droit sur la formule de l'atome souhaité fait appatres atomes identiques à celui ci

raître la possibilité de rendre tous les autres atomes identiques à celui-ci.

(iii) Onglet « Eléments à ajouter »

En plus de la description réseau + motif, on peut également ajouter un certain nombre d'atomes à la structure. On peut ainsi, par exemple matérialiser un site ou un élément à insérer dans une structure.

Réseau Motif Eléments à ajouter							
Nombre de type d'autres atomes à ajouter à la structure :							
Autre 1 Autre 2							
Symbole : H Rayon : 79 pm Couleur :							
Ajouter cet atome 6 fois à la structure							
Coordonnées cristallographiques :	x 1/4	<u>у</u> 1/4	z 1/4				
	3/4	3/4	3/4				

Pour chacun des types d'atome à ajouter on précise le symbole, le rayon, la couleur, le nombre de fois où il intervient dans la structure et les coordonnées cristallographiques correspondantes.

#### c) <u>La page « cristal »</u>

Dans la partie gauche de la page on précise le nombre de translations que l'on doit appliquer au réseau le long des trois directions x, y et z.

Nombre de translation selon x : 2	
Nombre de translation selon y : 2	
Nombre de translation selon z : 2	

🔽 octaédrique

🔽 tétraédrique

Dans le cas d'un cristal métallique, on propose pour les structures de type cubique (simple, centré, faces centrées) ou hexagonal, de matérialiser la position des sites octaédriques et tétraédriques.



Dans la partie droite une liste des différents atomes est affichée. On peut ainsi, individuellement, changer la couleur ou ne pas tracer un des atomes. Les coordonnées indiquées correspondent aux coordonnées cristallographiques de l'origine du motif auquel appartient l'atome.

- Couleurs et visibilité des atomes					
	х	у	z	Couleur	Visible 🔺
	0	0	0		
	0	0	1		×
	0	1	0		×
	0	1	1		×

#### d) Options du graphe

Le cristal est tracé dans la page du graphe 3D. Ce tracé fait appel à la bibliothèque OpenGL.

Pour modifier l'orientation du cristal, il suffit de cliquer et de déplacer la souris.



Si on appuie sur la touche « Ctrl » avant de cliquer on fait apparaître sur le graphe un trait horizontal, un autre vertical et une ellipse (en vert). Si on clique à l'intérieur de l'ellipse, on force le cristal à tourner selon un axe (passant par le centre du cristal) parallèle soit à l'horizontale, soit à la verticale. Si on clique à l'extérieur de l'ellipse, on fait tourner le cristal dans le plan de projection.

On peut aussi cliquer sur le bouton « majuscule » avant de cliquer. Dans ce cas un ellipsoïde apparaît et l'on peut s'astreindre à une rotation le long d'un méridien de l'ellipsoïde (si on arrive à comprendre comment la bibliothèque OpenGL gère ces rotations !)

Dans le bandeau droit (ou grâce à un clique droit dans la zone du graphe), on fait apparaître une boîte de dialogue précisant les options d'affichage du cristal.

Aspect du dessin	
Couleur du fond :	Lumière ambiante :
Zoom:	Lumière diffuse :
Nombres de côtés pour tracer un cercle :	24

On précise, dans la partie supérieure, l'aspect du dessin. On peut ainsi régler la couleur du fond d'écran, le facteur de zoom pour l'affichage, les lumières ambiantes et diffuses (celles-ci permettent de

modifier le rendu des couleurs et de l'effet de relief sur les sphères). Enfin, on précise le nombre de côtés nécessaires pour tracer un cercle. Sur une machine peu puissante ou qui dispose de relativement peu de mémoire vive, on peut être amené à diminuer la valeur par défaut de 24 si on souhaite disposer d'un affichage relativement fluide lors de l'orientation à la souris.

On retrouve ensuite dans la partie centrale de la boîte de dialogue la liste des atomes avec possibilité de modifier la couleur ou de cacher certains d'entre eux.



On peut aussi agir directement sur un plan d'atomes. L'équation du plan est précisée et l'on peut alors soit isoler ce plan, soit supprimer tout ce qui apparaît au dessus (étêter !), soit le colorier d'une autre couleur.



Un clique droit sur un atome ou en dehors d'un atome fait apparaître un menu contextuel dont le contenu dépend du nombre d'atomes sélectionnés.

![](_page_68_Figure_6.jpeg)

#### On peut alors :

\* accéder au dialogue d'options d'affichage en 3D ;

\* modifier l'affichage :

- en zoomant ;
- en représentant les rayons à 100 % ou à une fraction donnée du rayon de base ;
- en affichant ou non le contour de la maille ;
- \* obtenir une rotation dans l'espace ou dans le plan de projection ;
- \* revenir à l'aspect initial de la structure ;
- \* dans le cas des structures HC et CFC, après avoir demandé (dans la page simulation l'affichage des sites octaédriques et/ou tétraédriques), on peut demander la matérialisation de ces sites soit par des liaisons au centre, soit par les liaisons entre les sommets, soit par le dessin des faces (il faut alors que les liaisons entre sommets soient matérialisées) :
- \* si on a sélectionné un atome, on peut obtenir la liste de ses voisins avec les distances mises en jeu;

![](_page_69_Picture_8.jpeg)

- \* si on a sélectionné deux atomes, on peut connaître leur distance ;
- \* on peut aussi supprimer, colorier les atomes sélectionnés ou matérialiser un plan d'atomes.

# V - Conclusion

Nous espérons que ce guide et l'aide en ligne proposée vous permettront d'utiliser au mieux ce logiciel. En cas de difficultés vous pouvez me contacter par email : demolliens@inovasys.com. Si des dysfonctionnements ou des erreurs interviennent dans tel ou tel type de simulation n'hésitez pas non plus à m'en faire part.

La première version de ce logiciel comportait de (trop) nombreuses erreurs, un important travail de corrections et de vérifications a été effectué depuis ; la version 1.2 tout d'abord puis maintenant cette nouvelle version 1.3 doit apporter beaucoup plus de satisfactions.

Un certain nombre de limitations existent encore pour ce logiciel, essentiellement pour des problèmes d'algorithmes :

- dans les dosages on ne peut toujours pas coupler des réactions d'oxydo-réduction avec d'autres échanges de particules ;
- en cinétique l'algorithme de résolution repose uniquement sur la méthode de Runge Kutta, de ce fait des mécanismes mettant en jeu des constantes de vitesse très différentes peuvent poser problème ;
- l'étude des équilibres se limite pour l'instant encore à un équilibre unique ;
- le tracé des diagrammes binaires reste souvent très « qualitatif » ;
- ...

Je remercie en premier lieu B. Diawara (Ecole de Chimie Paris) pour m'avoir conseillé dès la création de ChimSol dans la mise au point de logiciels pédagogiques.

Je remercie ma famille pour sa patience pendant mes longues heures de programmation, mes élèves du Lycée Carnot à Dijon pour avoir servi de cobayes pour la présentation de ces simulations, ma collègue Corinne Gauthier pour ses lumineuses idées sur l'enseignement de la chimie.

Je remercie enfin Maurice Roche avant tout pour avoir « inventé » Simultit et, de ce fait avoir contribué à « révolutionner » l'enseignement de la chimie des solutions mais aussi pour m'avoir apporté une aide précieuse dans l'art de résoudre numériquement l'épineux problème des réactions de précipitations couplées aux phénomènes de complexation.