

LA CHIMIE EN PCSI

Lycée Pasteur – Neuilly sur Seine

Bonjour,

Nous vous souhaitons la bienvenue au lycée Pasteur et avons hâte de vous rencontrer dans quelques semaines. En attendant, place aux vacances estivales. Ces deux mois doivent être synonymes de repos mais doivent aussi vous permettre de consolider vos acquis de lycée, afin de démarrer cette année de sup dans les meilleures conditions.

L'ensemble des notions en chimie abordées au lycée sera renforcé au cours de cette prochaine année : à vous, de vous assurer que ce socle de connaissances soient solides (y compris les techniques expérimentales classiques). Afin de vous y préparer, nous vous indiquons ci-dessous la progression annuelle qui devrait être la nôtre, ainsi que quelques pistes de révisions en chimie.

Bel été à vous,

Mme Godat et Mme Batut

Progression en Chimie en PCSI2

Réactions en solution aqueuse – Révisions de Première/Terminale3

Les titrages – Révisions de Première/Terminale6

Se familiariser avec la chimie organique8

Utilisation de l'outil informatique14

Matériel essentiel17

Correction des exercices18

Progression en Chimie en PCSI

Semestre 1 :

Description d'un système physico-chimique

Evolution vers un état final du système et optimisation de procédés chimiques

Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme

Structures microscopiques et propriétés physiques des solides (cristallographie)

Révisions sur les configurations électroniques des atomes et ions monoatomiques et Classification périodique des éléments

Description des entités chimiques moléculaire – structures électroniques et géométries

Forces intermoléculaires et solvants moléculaires

Structures des entités chimiques organiques et Stéréoisomérisation

Outils en chimie organiques

Mécanisme réactionnel en chimie organique (substitution nucléophile et éliminations)

Initiation à la construction de squelette carboné (organomagnésiens mixtes)

Semestre 2 : (*option PC ou option PSI choisie au début du semestre*)

Réactions acido-basiques en solution aqueuse et titrages acido-basiques

Modélisation microscopique d'une transformation chimique et catalyse (*option PC uniquement*)

Réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse et titrages d'oxydoréduction et potentiométriques

Réactions de dissolution et de précipitation

Activation et protection fonction : alcools, phénols, et dérivés carbonyles (*option PC uniquement*)

Diagrammes E-pH

Spectroscopies IR et RMN ^1H (*option PC uniquement*)

Oxydoréduction en chimie organique (*option PC uniquement*)

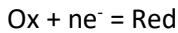
Réactions en solution aqueuse – Révisions de Première/Terminal

1. Révision des réactions d'oxydo-réduction

Un **réducteur** (Red) est une espèce qui peut **céder** un ou plusieurs électrons.

Un **oxydant** (Ox) est une espèce qui peut **capter** un ou plusieurs électrons.

Un **couple oxydant-réducteur** est un couple, noté **Ox/Red**, dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique. Ce transfert électronique est représenté de façon symbolique sous la forme d'une **demi-équation redox** :



L'oxydant subit une **réduction**, c'est-à-dire un gain d'électrons : $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$.

Le réducteur subit une **oxydation**, c'est-à-dire une perte d'électron : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$.

Comment écrire les demi-équations d'oxydoréduction en milieu acide ?

- 1) On écrit de part et d'autre du signe = les deux partenaires du couple.
- 2) On assure la conservation des éléments autres que H et O.
- 3) On assure la conservation de l'élément O avec des molécules d'eau.
- 4) On assure la conservation de l'élément H avec des protons H^+
- 5) On assure la conservation de la charge avec des électrons e^- .

Comment écrire les demi-équations d'oxydoréduction en milieu basique ?

En milieu basique, il n'est pas judicieux de faire apparaître H^+ dans l'équation.

Méthode 1 : On assure la conservation de l'élément O avec OH^- et celle de H avec H_2O .

Méthode 2 : On écrit la demi-équation en milieu acide et on ajoute autant d'ions OH^- que nécessaire de chaque côté pour faire disparaître les ions H^+ ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$)

Comment écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction ?

- 1) Écrire les $\frac{1}{2}$ équations d'oxydoréductions des 2 couples engagés dans la réaction.
- 2) Effectuer une combinaison linéaire de ces deux $\frac{1}{2}$ équations permettant d'égaliser le nombre d'électrons échangés.

!!! AUCUN ÉLECTRON NE DOIT APPARAÎTRE DANS L'ÉQUATION D'UNE RÉACTION REDOX !!!

2. Révision des réactions acido-basiques

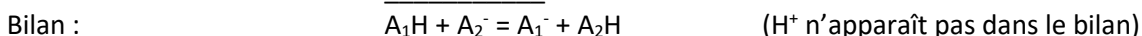
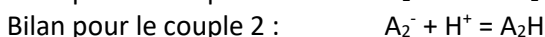
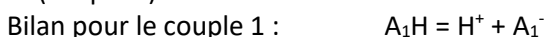
Un **acide** AH est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de **céder** un proton : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$

Une **base** B est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de **capter** un proton : $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$

Tout acide est donc lié à une base par la relation **acide = base + H^+**

L'acide et la base forment alors un **couple**, noté **acide/base**. On dit qu'ils sont **conjugués**.

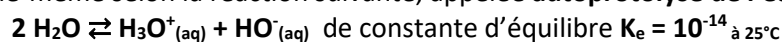
Une **réaction acido-basique est une réaction d'échange de proton** entre un donneur de proton (couple 1) et un accepteur de proton (couple 2) :



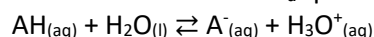
L'eau est un **ampholyte** : elle est la base conjuguée de l'ion **oxonium** H_3O^+ Couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$

elle est l'acide conjugué de l'ion **hydroxyde** HO^- Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

H_2O peut donc réagir sur elle-même selon la réaction suivante, appelée **autoprotolyse de l'eau** :



Un couple acido-basique est caractérisé par une **constante d'acidité** K_a qui est la constante de d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau :



On définit également **$\text{p}K_a = -\log K_a$**

Un **acide AH est fort** en solution aqueuse si **sa réaction avec l'eau est totale** (flèche simple) : $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
Son pK_a est inférieur à 0. Ces acides ne peuvent pas exister dans l'eau. H_3O^+ est donc l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. Tous les acides forts ($pK_a < 0$) ont un comportement identique en solution aqueuse (effet nivelant de l'eau).

Une **base A^- est forte** en solution aqueuse si **sa réaction avec l'eau est totale** : $A^- + H_2O \rightarrow HA + HO^-$
Son pK_a est supérieur à 14. Ces bases ne peuvent pas exister dans l'eau. HO^- est donc la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Toutes les bases fortes ($pK_a > 14$) ont un comportement identique en solution aqueuse (effet nivelant de l'eau).

L'échelle d'acidité dans l'eau s'étend donc de 0 à 14 (à 25°C) et l'eau peut différencier tous les couples dont le pK_a est compris entre 0 et 14.

Les couples **acide/base** dont le **pK_a est compris entre 0 et 14 sont dits faibles**.

La réaction d'un tel acide (ou une telle base) avec l'eau n'est pas totale.

Pour toute solution aqueuse suffisamment diluée : **$pH = -\log [H_3O^+]$ et $[H_3O^+] = 10^{-pH}$**

Une solution aqueuse est dite **neutre** si $[H_3O^+] = [OH^-]$, c'est le cas de l'eau pure ; on a alors : $pH = 7$

Une solution aqueuse est dite **acide** si $[H_3O^+] > [OH^-]$, alors : $pH < 7$

Une solution aqueuse est dite **basique** si $[H_3O^+] < [OH^-]$, alors : $pH > 7$

Domaines de prédominance :

Si $pH = pK_a$, $[A^-]_{eq} = [AH]_{eq}$

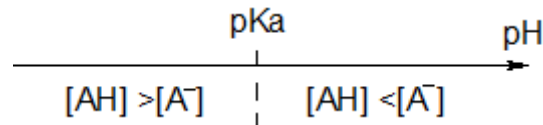
Si $pH > pK_a$, $[A^-]_{eq} > [AH]_{eq}$

On dit que la **base prédomine** (c'est l'espèce prédominante).

Si $pH < pK_a$, $[A^-]_{eq} < [AH]_{eq}$

On dit que **l'acide prédomine**.

Le **diagramme de prédominance** représente simplement quelle espèce d'un couple acide faible / base faible prédomine en solution en fonction du pH.



Dans les deux domaines de prédominance, les deux espèces coexistent en solution. On précise donc lorsqu'une des formes est négligeable devant l'autre ; l'espèce non négligée est dite **majoritaire**.

Remarque : dans le cas où $[A^-] > 10[AH]$ pour $pH > pK_a + 1$, on dit que A^- est majoritaire. Idem pour $[AH] > 10[A^-]$ pour $pH < pK_a - 1$, AH est majoritaire.

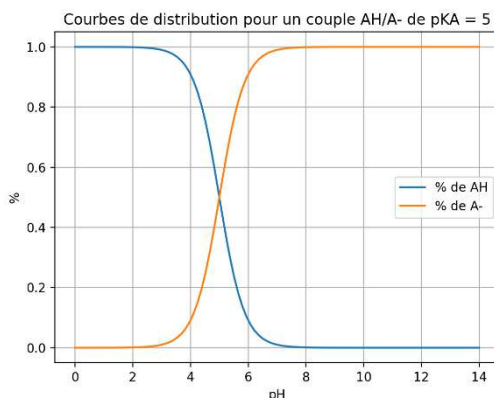
On appelle **diagramme de distribution** le diagramme donnant la répartition en % d'une espèce en ses différentes formes en fonction d'un paramètre.

Soit un couple acido-basique AH/A⁻. Il existe deux formes pour l'espèce « A » : AH et A⁻.

Le diagramme de distribution donne la répartition de l'espèce « A » en AH et A⁻ : on trace le % de [AH] et [A⁻] en **fonction du pH**.

$$\%_{AH} = \frac{[AH]_{eq}}{[A \text{ sous toutes ses formes}]_{eq}} \quad \text{et} \quad \%_{A^-} = \frac{[A^-]_{eq}}{[A \text{ sous toutes ses formes}]_{eq}}$$

Allure :



3. Pour s'entraîner

Oxydoréduction :

Ex1 : Écrire les demi-équations d'oxydoréduction en milieu acide pour les couples suivants : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, ClO^-/Cl^- , $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Ex2 : Écrire la demi-équation électronique en milieu basique correspondant aux couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Ex3 : Écrire l'équation de la réaction en milieu acide entre $\text{O}_{2(g)}$ et Cl^- , entre MnO_4^- et Cr^{3+} et entre ClO^- et $\text{H}_{2(g)}$.

Acides et bases

Site Labolycée :

- Exercices corrigés sur les acides et les bases : <https://labolycee.org/thema-acide-base>

Les titrages – Révisions de Première/Terminal

Préambule : Les lois de Kohlrausch et de Beer-Lambert doivent être connues et maîtrisées.

1. Les titrages

Titrage :

On cherche à doser une solution, c'est à dire à déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique présente en solution.

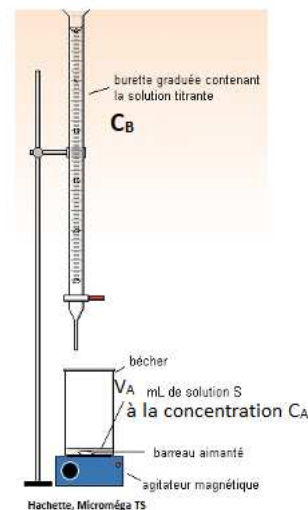
La notion du dosage est plus générale que celle du titrage. En effet, un titrage nécessite une solution étalonnée, et la destruction de la prise d'essai (réaction chimique entre l'espèce titrante et l'espèce titrée), alors qu'un dosage peut être non destructif en s'effectuant par une simple mesure physique (U.V., I.R., ...).

Lors d'une réaction de titrage, on met en jeu une réaction :

**totale ($K > 10^3$),
rapide
unique**

entre un volume V_A de la prise d'essai de concentration inconnue C_A dans le bécher et la solution titrante de concentration parfaitement connue C_B dans la burette.

On verse alors petit à petit le contenu de la burette dans la prise d'essai : le dosage est terminé lorsque tout le soluté à titrer a disparu.



Selon la nature de la réaction impliquée, on parle de titrage acido-basique, d'oxydoréduction ...

Équivalence :

L'équivalence ou **point équivalent** d'un titrage correspond à la situation pour laquelle le réactif titré a entièrement réagi avec le réactif titrant. Les réactifs titré et titrant ont donc été apportés en **proportions stœchiométriques**.

La relation entre les quantités de matière au point équivalent permet de déterminer la quantité initiale de réactif titré.

$$\frac{n_{\text{titré}}}{V_{\text{titré}}} = \frac{n_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

Avec $n_{0,\text{titré}} = C_A V_A$ la quantité de matière initiale du réactif titré (à déterminer) et $n_{\text{eq,titrant}}$ la quantité de matière du réactif titrant cumulée à l'équivalence $C_B V_{\text{eq}}$ et ν_X le **coefficient stœchiométrique** de l'espèce X dans la réaction de titrage.

Remarque : Avant l'équivalence, le réactif titré a été introduit en excès. Après l'équivalence, le réactif titrant a été introduit en excès.

L'ajout de volume d'eau avant le titrage ne modifie pas la quantité titrée, à savoir $C_A V_A$ et donc le volume équivalent pour un titrage donné.

Détermination de V_{eq} :

- La **colorimétrie** pour laquelle l'équivalence est marquée par un **changement de couleur** du milieu réactionnel. L'espèce colorée peut être l'un des réactifs (à l'équivalence la solution perdra la couleur du réactif titre pour prendre celle du réactif titrant désormais en excès) ou un **indicateur coloré** (espèce ajoutée en faible quantité dans le milieu qui change de couleur à l'équivalence).

- La **conductimétrie**, utilisée lorsque des ions apparaissent ou disparaissent au cours du titrage. L'équivalence est alors repérée par une **rupture de pente de la conductivité** de la solution mesurée en continu à l'aide d'un conductimètre. La prévision de ces ruptures peut être faite à l'aide d'un tableau d'avancement et de la loi de Kohlrausch

- La **pH-métrie**, utilisée pour les titrages acido-basiques pour laquelle on mesure le pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre. Les espèces qui fixent le pH changeant au moment de l'équivalence, une **variation brusque du pH** est alors observée.

2. Pour s'entraîner

Site Labolycée :

- Exercices corrigés sur les titrages : <https://labolycee.org/thema-dosage-par-titrage>

Dosage d'oxydoréduction : dosage de l'eau de Javel

Document 1 : L'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution basique constituée d'un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). Sa préparation est mise au point au XVIII^{ème} siècle par Claude Louis Berthollet à la manufacture de Javel (ancien village d'Île de France), en faisant réagir sur la soude un courant de dichlore selon le bilan : $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} = \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

L'eau de Javel peut être utilisée comme détersif, décolorant ou antiseptique.

Données : Couples d'oxydoréduction : $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

Document 2 : Degré chlorométrique

Le degré chlorométrique D d'une eau de Javel est le volume de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ libéré (dans les conditions normales de T et de P) lorsque 1L d'eau de Javel réagit selon la réaction $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$D = V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} \cdot V_m$ avec V_m le volume molaire, qui, dans ces conditions, vaut $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document 3 : Matière d'œuvre du TP

Eau de Javel fabriquée au laboratoire par dilution x4 d'un concentré commercial à 15,1° (berlingot).

Solution d'iodure de potassium (KI) de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en soluté apporté

Solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en soluté apporté

Solution d'acide éthanoïque

Solution d'empois d'amidon à 3%

Verrerie usuelle du laboratoire dont des burettes graduées de 25 mL et des fioles jaugées

Document 4 : Protocole

Préparer une solution S de 50,0 mL en diluant 5 fois l'eau de Javel fabriquée au laboratoire.

Dans un bécher, mélanger 20,0 mL de la solution S et 15,0 mL de la solution d'iodure de potassium.

Rajouter environ 1 mL d'acide éthanoïque pur sous la hotte.

Titre la solution ainsi obtenue avec la solution de thiosulfate de sodium.

Lorsque le mélange devient jaune clair (juste avant l'équivalence), ajouter 5 gouttes d'une solution d'empois d'amidon.

On obtient $V_{\text{eq}} = 13,3 \text{ mL}$

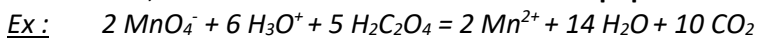
L'eau de Javel commerciale est titrée par la méthode iodométrique. On négligera les propriétés redox de l'eau (réactions bloquées cinétiquement).

1. Écrire la réaction d'oxydoréduction se produisant lorsqu'on mélange de l'eau de Javel et la solution de KI. On supposera cette réaction totale. Quel est le rôle de l'ajout de l'acide éthanoïque ?
2. Les ions I^- étant ajoutés en excès, déterminer la réaction de titrage.
3. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?
4. A l'aide du volume équivalent, déterminer le degré chlorométrique d'un berlingot d'eau de Javel. Vérifier la cohérence avec les données.
5. Pourquoi le titrage peut-il être qualifié de titrage indirect ?

Se familiariser avec la chimie organique

1. Quelques définitions

L'**équation-bilan** d'une transformation chimique, en général, ne représente pas le déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire, mais seulement à l'échelle **macroscopique**.

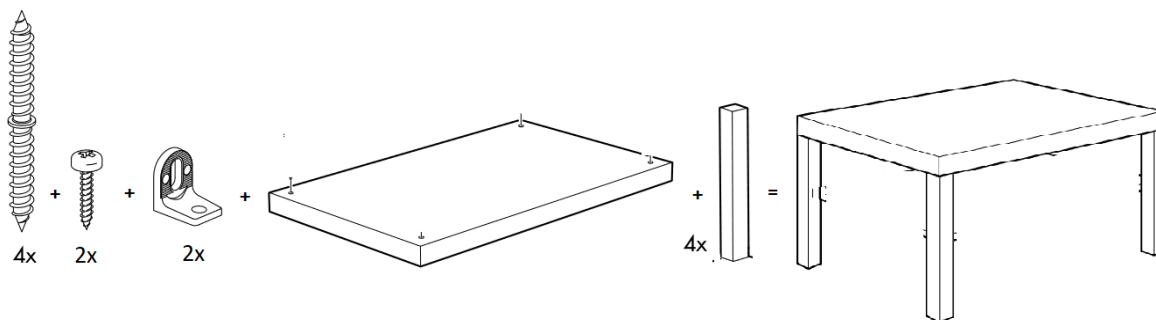


La rencontre simultanée de 13 ions/molécules paraît bien improbable.

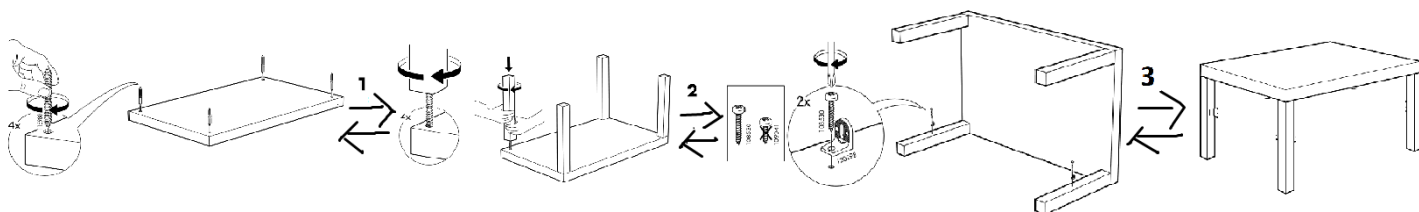
Elle ne permet que de traduire le principe de la conservation de la matière au cours de la réaction. En revanche, on peut modéliser la réalité **microscopique** par un **mécanisme réactionnel**.

Analogie équation-bilan /mécanisme pour le montage d'un meuble :

Bilan de la réaction



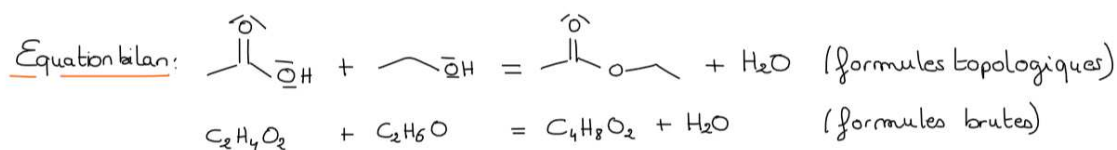
Mécanisme



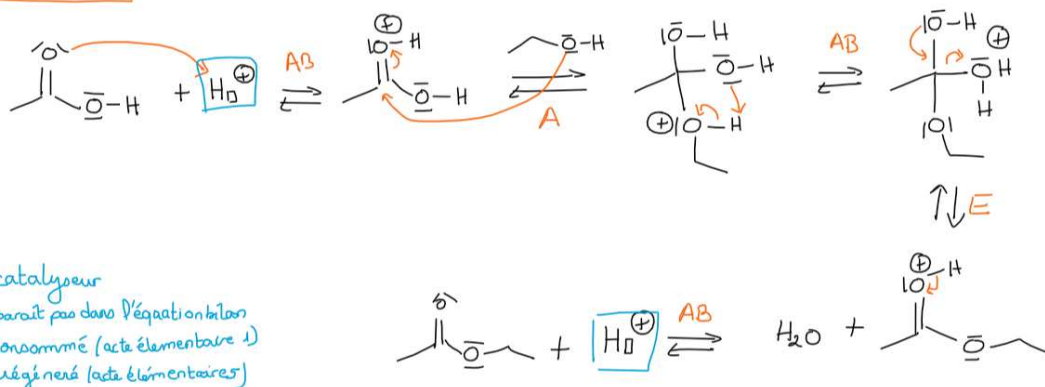
La fabrication de la table se fait en 3 étapes que l'on appelle en chimie des **actes élémentaires**. L'ensemble de ces actes élémentaires constitue le **mécanisme la réaction**.

Chacun de ces actes élémentaires traduit **une réalité microscopique**.

Exemple chimique : Réaction d'estérification (formation d'un ester à partir d'un acide carboxylique et un alcool).




Mécanisme :



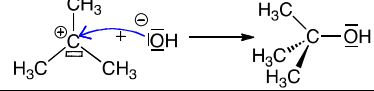
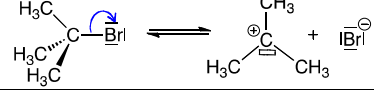
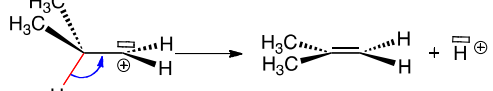
Analyse du mécanisme :

A. Flèches courbes

Flèche courbe double pointe  : traduit le mouvement d'un doublet d'électrons (doublet non liant ou liaison). La flèche **démarre d'un doublet** (liaison ou non liant) **vers le site accepteur (atome)**.

Lorsqu'on étudie un mécanisme d'un point de vue « chimie organique », il faut mettre **dans chaque acte élémentaire** les flèches indiquant le déplacement des doublets d'électrons.

Situations courantes :

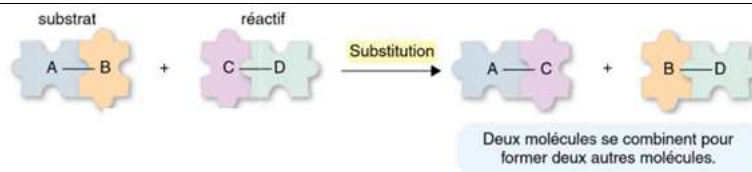
Le doublet était non-liant sur un atome A, il se dirige vers un atome B et crée une liaison A-B	
Le doublet étant liant entre A et B, il se rabat sur A (et devient un doublet non-liant) et B est détaché de A	
Le doublet étant liant entre A et B, il devient liant entre A et C et B est libéré.	

B. Classification des actes élémentaires :

Les réactions sont classées dans de grandes catégories définies par référence à leur bilan : substitutions, additions, éliminations...

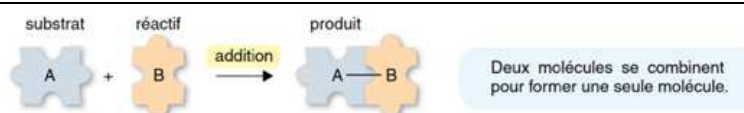
- Réactions de substitution (S)

Une réaction de **substitution** est une réaction avec remplacement d'un atome ou groupe d'atomes du substrat par un atome ou groupe d'atomes du réactif.



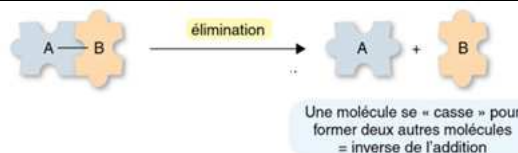
- Réaction d'addition (A)

Une réaction **d'addition** est une réaction avec ajout d'un atome ou groupe d'atomes du réactif se fixant en premier sur **une liaison multiple** avec perte de cette liaison multiple.



- Réaction d'élimination (E)

Une réaction **d'élimination** est une réaction avec départ d'un atome ou groupe d'atomes sous l'action d'un réactif (ionique) conduisant à l'obtention d'une **liaison multiple**



- Réaction acido-basique

Une réaction **acido-basique** est une réaction durant laquelle le substrat **perd ou gagne** un proton H^+ (initialement lié ou non à une base).

C'est toujours **la base qui capte** le proton (H^+ , atome sans électron) grâce à l'un de ses doublets (liaison ou doublet non liant). Et lorsqu'un acide perd un proton, c'est **à lui que revient le doublet** de la liaison acide-H.

C. Lecture du mécanisme

Le mécanisme permet de « raconter l'histoire » de la réaction chimique.

Chaque acte élémentaire est un « chapitre » de cette histoire porteur d'un **nom** caractérisant la famille de réaction chimique se déroulant lors de l'acte élémentaire (cf partie B.)

Les « **actions** » du chapitre sont illustrées par une flèche courbe (cf partie A.).

L'« histoire » de l'estérification proposée ci-dessus est donc la suivante :

- 1) Un oxygène de l'acide carboxylique **capte** un proton lors d'une réaction **acido-basique**, l'oxygène jouant le rôle d'une base. (1 flèche)
- 2) L'oxygène de l'alcool **attaque** le carbone porteur de la fonction acide carboxylique. Le carbone ne pouvant avoir que 4 liaisons au maximum, perd sa double liaison qui est **recupérée** par l'oxygène. Il s'agit bien d'une **addition** (ajout d'un groupement et perte d'une liaison multiple). (2 flèches)
- 3) Un proton est **échangé par deux** oxygènes par une réaction **acido-basique** intramoléculaire (au sein de la molécule). (2 flèches)
- 4) Une molécule d'eau est **éliminée** de la molécule en même temps qu'une double liaison se **forme** : c'est une **élimination**. (2 flèches)
- 5) L'ester regagne sa neutralité par **perte** d'un proton lors d'une réaction **acido-basique**. Le proton initialement capté en 1) par l'acide carboxylique est régénéré. C'est donc un catalyseur. (1 flèche)

2. Pour s'entraîner

Travail à effectuer pour les réactions suivantes : Pour chaque réaction, un mécanisme incomplet est proposé.

- 1) Ajouter les flèches courbes permettant de visualiser les mouvements des doublets électroniques. Ces flèches doivent modéliser les rupture(s) et/ou création(s) de liaison(s) s'effectuant durant l'acte élémentaire.

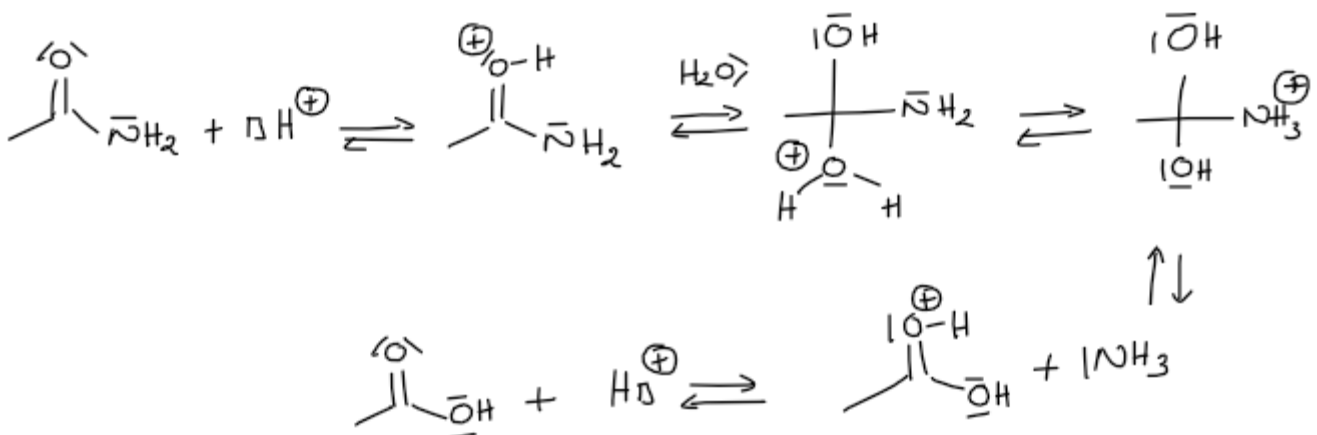


MERCI DE LES FAIRE PARTIR D'UN DOUBLET ET LES DIRIGER VERS UN ATOME



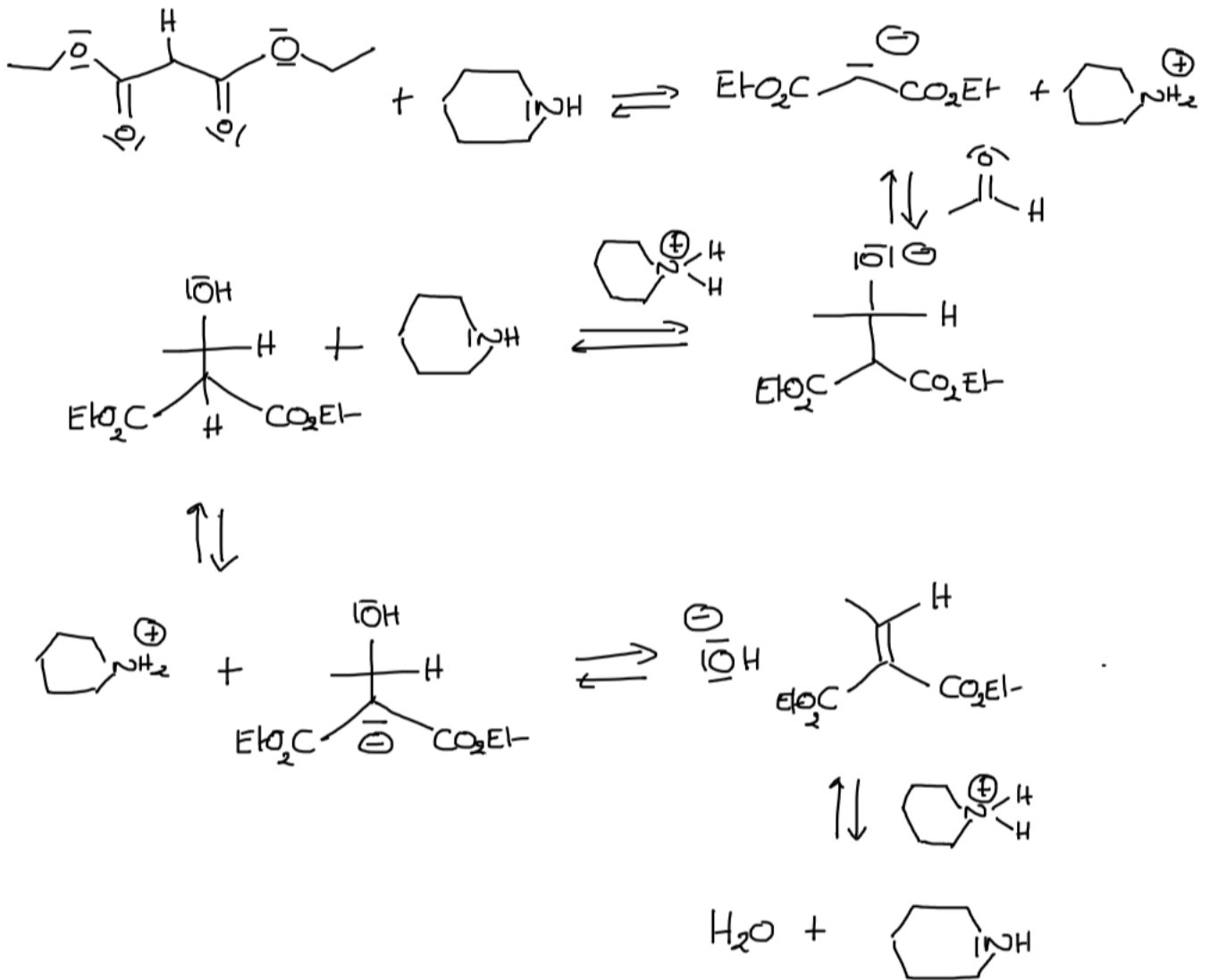
- 2) Nommer chaque acte élémentaire : A/E/S/AB
- 3) Proposer une équation bilan pour la réaction en cherchant les réactifs (molécules introduites dans le mécanisme sans être formées dans l'acte élémentaire précédent) et les produits (molécules apparaissant comme produits d'un acte élémentaire et qui ne sont pas consommées dans l'acte élémentaire suivant).

A. Hydrolyse des amines



Équation bilan :

B. Condensation de Knoevenagel

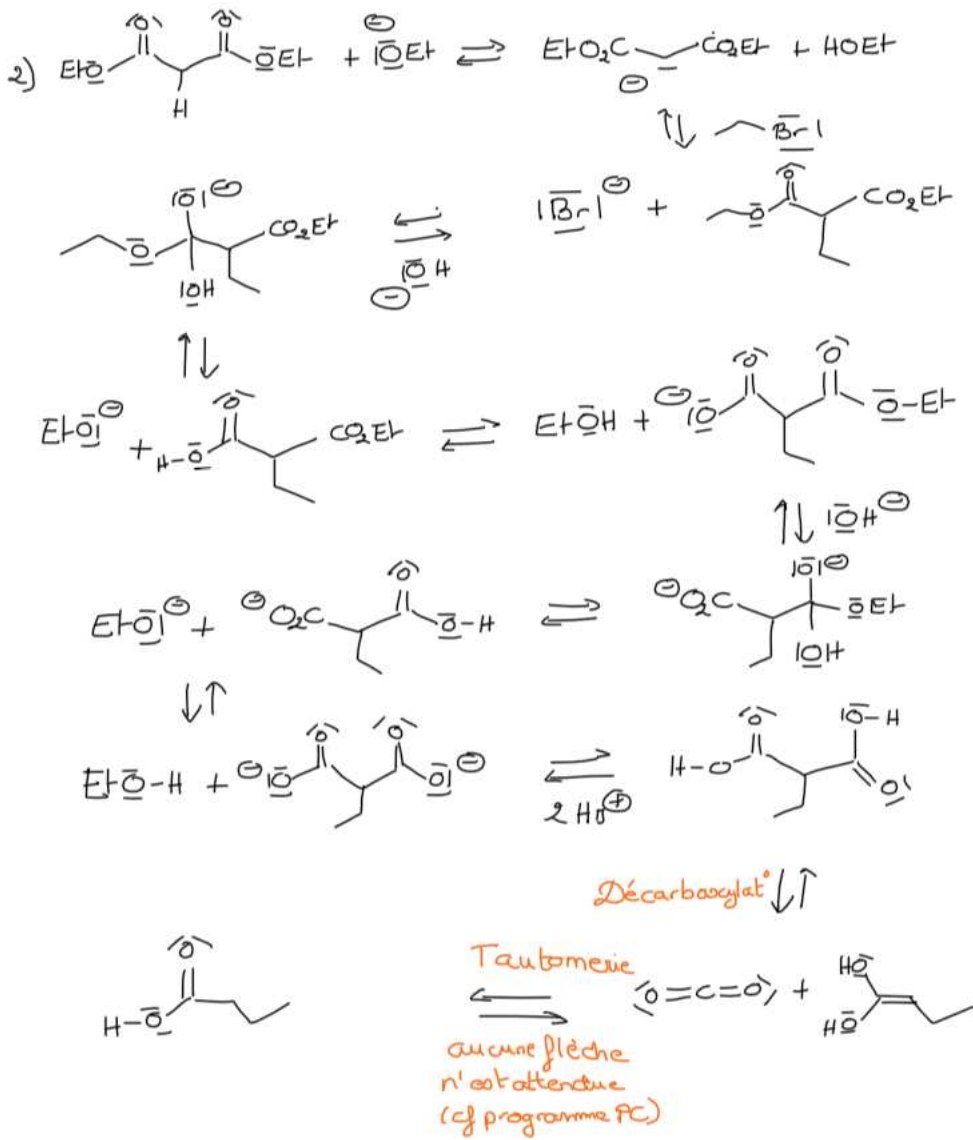


Équation bilan :

C. Synthèse malonique

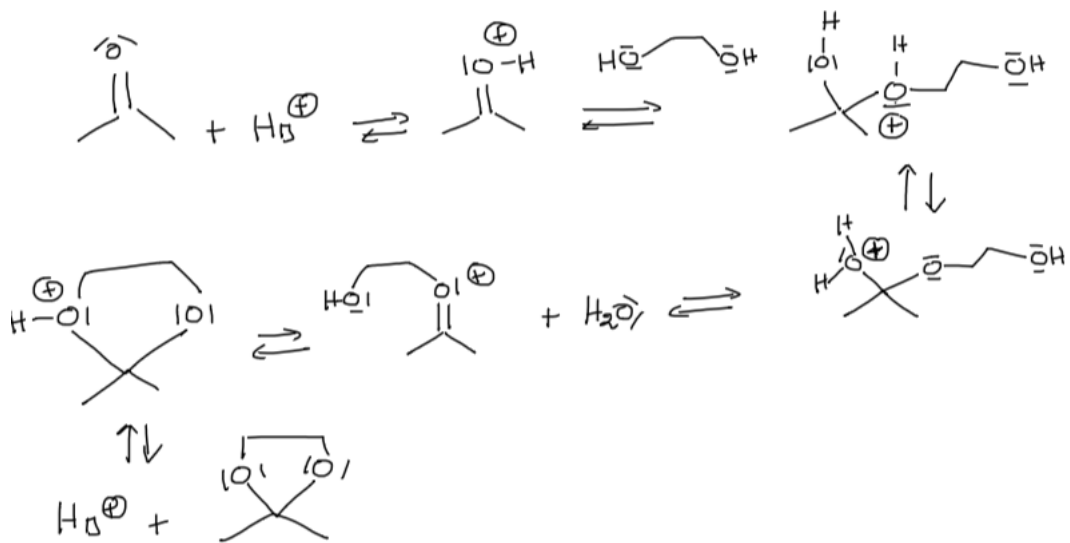
1) La réaction commence par une réaction d'oxydo-réduction permettant de former l'éthanoate $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$ à partir de l'éthanol en utilisant $\text{Na}_{(s)}$ comme réducteur. A partir de l'écriture des demi-équations redox, proposer l'équation redox.

NB : $\text{Na}_{(s)}$ est le réducteur du couple $\text{Na}^+/\text{Na}_{(s)}$. $\text{H}_{2(g)}$ est formé lors de la réaction.



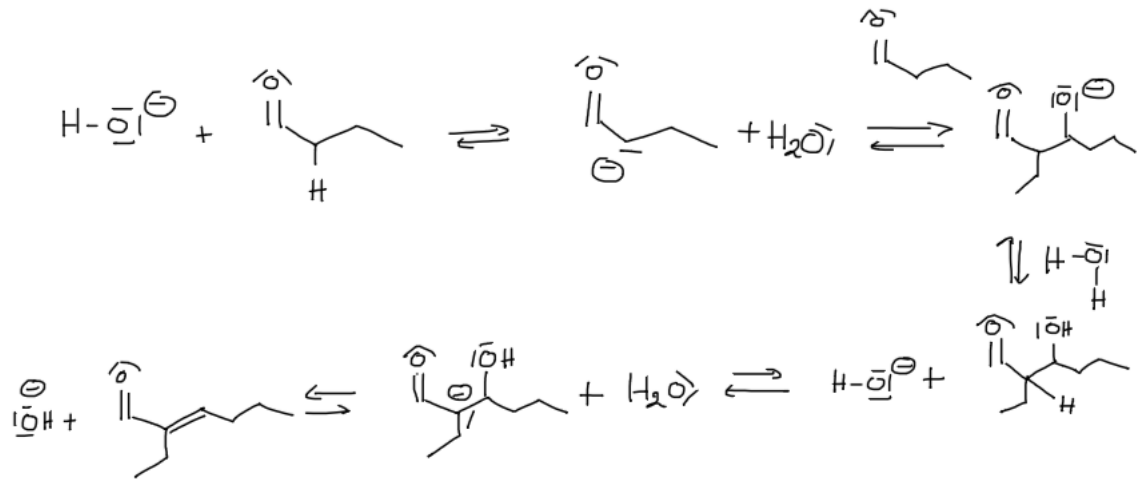
Aucune équation bilan n'est attendue pour cette réaction.

D. Acétalisation



Équation bilan :

E. Aldolisation et crotonisation



Équation bilan :

Utilisation de l'outil informatique

1. Logiciels à télécharger

Plusieurs logiciels seront utilisés cette année. Vous pouvez d'ores et déjà les télécharger sur votre ordinateur.

Dozzaqueux : logiciel de simulation de titrages

<http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

Regressi : logiciel de traitement expérimental

<http://regressi.fr/WordPress/download/>

Pyzo : interface utilisée pour exécuter des programmes écrits en python (également utilisé en Informatique Tronc Commun - ITC)

<https://pyzo.org/#quickstart>

2. Utilisation d'un tableur

Vous devez également savoir utiliser les fonctions basiques d'un tableur (Excel, Calc OpenOffice, Calc LibreOffice ...) qui sont :

- Propager une formule dans une colonne.
- Tracer un graphe « nuage de points » à l'aide de données présentes dans deux colonnes du tableur.
- Ajouter un nom au graphe, aux axes du graphes.
- Tracer une courbe de tendance associée à un courbe tracée et afficher son équation et son coefficient de corrélation.

3. Utilisation d'une calculatrice graphique

Méthodologie – Résolution des équations à la calculatrice

Vous devez maîtriser la résolution d'une équation de second degré « à la main ». Vous pouvez également le faire avec votre calculatrice, ce qui vous permettra de gagner du temps. Votre calculatrice vous permettra, de plus, de résoudre des équations d'ordre supérieur.

Dans la vidéo ci-dessous, sont présentées quelques informations, bien sûr non exhaustives. Pour plus de précisions, lisez votre mode d'emploi.

Mathématiquement, une équation de degré n peut posséder n solutions réelles. Mais attention, ces n solutions n'ont pas forcément de sens physique !!!

https://youtu.be/3MLoglR7_dl



Méthodologie – Régression linéaire à la calculatrice

But : Vérifier qu'une relation est correcte grâce à une régression linéaire.

On possède deux séries de données entre lesquelles on veut trouver/vérifier une relation. Il est très facile de vérifier qu'une relation est linéaire/affine entre deux séries : il suffit de vérifier si les points sont alignés. En revanche, il est plus difficile de montrer qu'une relation est logarithmique, parabolique ...

L'idée est donc de construire, à partir des deux séries d'origine, deux séries de données entre lesquelles il existe une relation affine : on **linéarise une relation**.

Si on place dans un plan les points correspondants aux couples formés par les deux séries, on obtient un nuage de point.

Effectuer une régression linéaire entre les deux séries consiste à **trouver la droite qui passe au plus près de l'ensemble des points**.

On peut alors déterminer **la pente de la droite a** (et son incertitude si on utilise un tableur informatique) et **son ordonnée à l'origine b**.

Pour juger la qualité d'une régression linéaire, il **faud toujours effectuer une vérification visuelle** : on trace le nuage de points et on vérifie qu'ils semblent bien alignés.

En pratique (consulter le mode d'emploi si besoin) :

<https://youtu.be/ATz5aGopyG8>



3. Pour s'entraîner : Étude d'un indicateur coloré

Les indicateurs colorés de pH sont des molécules organiques qui ont la capacité de changer de couleur en fonction de l'acidité de leur milieu environnant. La propriété, qui lie couleur apparente et pH, est appelée halochromisme, et repose sur le fait que les formes acide HIn et basique In^- de l'indicateur diffèrent par leur couleur. Chaque indicateur est caractérisé par :

- le pK_a du couple A/B ;
- les couleurs des formes acide et basique ;
- la zone de virage : zone de pH où coexistent les formes acide et basique dans des concentrations du même ordre de grandeur, donc présentant une couleur intermédiaire ; elle est environ située entre (pK_a-1) et (pK_a+1)

Propriétés chimiques du Bleu de bromothymol (BBT)

Formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$

Masse molaire $624,381 \pm 0,032 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

pK_a : 7.10

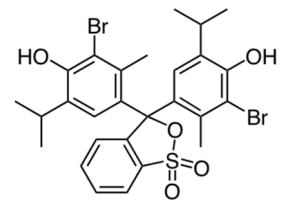
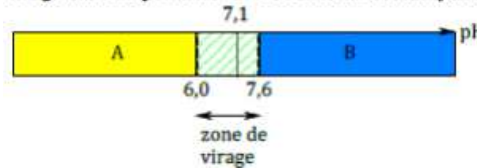
Propriétés physiques

T° fusion 204 °C

Solubilité $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau à 20 °C

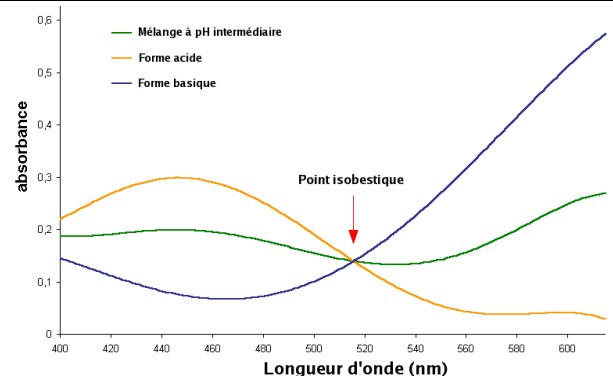
Très soluble dans l'éthanol à 20 °C

Diagramme de prédominance du bleu de bromothymol



Point isobestique Source : Wikipédia

En spectroscopie, un point isobestique est une longueur d'onde, un nombre d'onde ou une fréquence spécifique à laquelle l'absorbance totale d'un échantillon reste constante durant une réaction chimique ou un changement d'état de cet échantillon. En ce point, toutes les espèces chimiques (ou tous les états) possèdent la même absorbance molaire (ϵ). En d'autres termes, le point isobestique est une longueur d'onde pour laquelle ces substances ont le même coefficient d'extinction.



On étudie une solution d'indicateur coloré HIn / In^- de concentration totale $C = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$.

Pour chaque valeur de longueur d'onde λ , on notera les coefficients d'absorption molaire de HIn et In^- : $\epsilon(\text{HIn}, \lambda)$ et $\epsilon(\text{In}^-, \lambda)$ respectivement.

Espèce colorée

1. Rappeler l'expression générale de la loi de Beer-Lambert. (Ne pas oublier de définir les grandeurs utilisées ainsi que leurs unités).
2. Donner l'expression de l'absorbance d'une solution d'indicateur coloré à pH quelconque, c'est-à-dire en considérant que les deux formes de l'indicateur coloré (acide et basiques) sont présentes en solution.
3. Pour des espèces acido-basiques, quel critère permet de considérer une espèce négligeable par rapport à une autre ? Que devient alors l'expression de l'absorbance de la solution d'indicateur coloré à pH très acide ? à pH très basique ?

4. Ces expressions dépendent-elles de la longueur d'onde ?

Espèce acido-basique (pour s'entraîner un peu au calcul)

Le pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée en solution est donné par la relation d'Henderson :

$$pH = pK_{a_{couple}} + \log \left(\frac{[forme\ basique\ du\ couple]}{[forme\ acide\ du\ couple]} \right)$$

5. En supposant que l'indicateur à étudier est un monoacide faible HIn / In⁻, donner l'expression générale du pH de la solution en fonction du pK_a et des concentrations [HIn] et [In⁻].

6. Montrer qu'on peut réécrire cette expression :

$$pK_{a_{couple}} = pH - \log \left(\frac{A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)}{A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)} \right)$$

Avec A_{acide}(λ) et A_{basique}(λ), les absorbances, pour une longueur d'onde λ quelconque mais fixée, d'une solution ne contenant que respectivement la forme acide ou la forme basique de l'indicateur coloré.

Protocoles

Rappel général : privilégier un protocole permettant d'exploiter plusieurs mesures expérimentales, si possible sous la forme d'un ajustement linéaire

On dispose des solutions suivantes :

Solution mère de BBT à 1.10⁻⁴ mol/L

Solution d'acide chlorhydrique à 0.1 mol/L

Solution de soude à 0.1 mol/L

Solution tampon à pH = 6.8

On dispose de la verrerie suivante :

Béchers de toutes tailles

Fiole jaugée de 50 mL

Pipettes jaugées de 5, 10 et 25 mL

Cuve de spectroscopie de section carrée de 1 cm de côté (contenance de 5 mL environ)

On dispose des appareils de mesure classiques de chimie générale (pH-mètre, conductimètre, spectromètre UV-visible).

On a effectué au préalable un spectre d'absorption de la forme acide. Son pic d'absorption se trouve à 435 nm.

1 – Détermination du coefficient d'absorption molaire de la forme acide l'indicateur coloré.

7. A quelle longueur d'onde doit-on travailler pour étudier la forme acide ? Justifier.

Pour déterminer le coefficient d'absorption molaire de la forme acide, l'exploitation de plusieurs mesures expérimentales étant plus précise que celle d'une seule, on décide de fabriquer quatre solutions de la forme acide, à partir de la solution mère, de concentration 2,0.10⁻⁵ mol.L⁻¹, 1,0.10⁻⁵ mol.L⁻¹, 5,0.10⁻⁶ mol.L⁻¹ et 4,0.10⁻⁶ mol.L⁻¹.

8. Proposer un protocole précis permettant de fabriquer ces solutions filles.

On mesure ensuite l'absorbance de ces solutions, les résultats sont fournis dans le tableau ci-dessous.

Solution	Concentration	Absorbance (à 435 nm)
F1	2,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	0,258
F2	1,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	0,129
F3	5,0.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	0,064
F4	4,0.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	0,052

9. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé la solution mère pour avoir une valeur d'absorbance supplémentaire ? Proposer une raison à cela.

Le paramètre inconnu recherché (coefficient d'absorption molaire) peut être déterminé grâce à une régression linéaire.

10. Déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire de la forme acide en utilisant une calculatrice.

11. Déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire de la forme acide en utilisant un tableur.

2 – Détermination du coefficient du pK_a de l'indicateur coloré.

12. Proposer un protocole et une démarche utilisable pour déterminer le pK_a du couple de l'indicateur coloré en utilisant des mesures d'absorbance.

Matériel essentiel

Pour cette année, nous vous recommandons, comme matériel indispensable au suivi des cours et au déroulement des travaux pratiques (TP), la liste suivante :

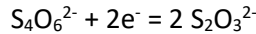
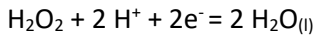
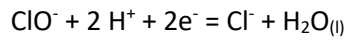
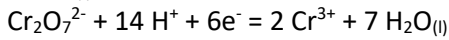
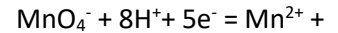
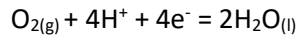
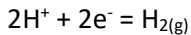
- Grand classeur large (archives documents et cours des chapitres terminés – domicile)
- Grand classeur souple ou rigide (documents et cours des chapitres en cours)
- Feuilles simples grand format
- Feuilles doubles grand format (pour les devoirs surveillés)
- Pochettes en plastique
- Feutres permanents (pointe fine – écriture sur la verrerie de TP)
- Stylo-Feutres de couleurs (PaperMate Flair M – Stabilo pen68... - pointe moyenne présentation des copies)
- Feutres pour tableaux blancs (achat individuel recommandé pour les interrogations orales hebdomadaires)
- Calculatrice graphique
- Clé-usb
- Blouse **longue en coton**
- Lunettes de protection de TP (mise à disposition commune mais achat recommandé)
- **Gants de protection à usage unique** (Latex ou nitrile)
- Des réserves de M&M's

(NB : L'un de ces éléments n'est évidemment pas obligatoire...quoi que...)

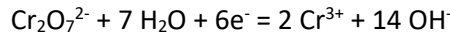
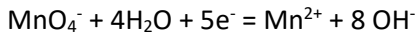
Correction des exercices

1. Exercices Redox p5 - Corrigé

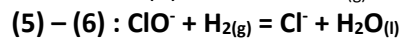
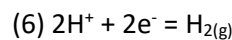
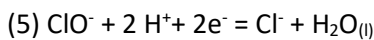
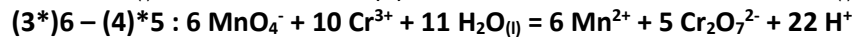
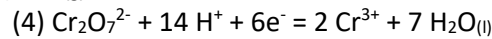
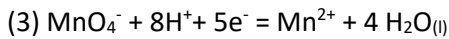
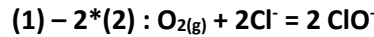
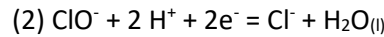
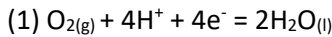
Ex1 :



Ex2 :



Ex3 :

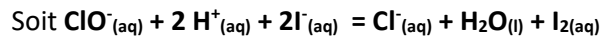
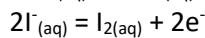
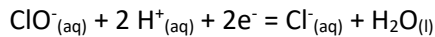


2. Exercices Titrage p7 - Corrigé :

1. Espèces présentes dans l'eau de Javel : H_2O , ClO^- , Cl^- , Na^+

Espèces présentes dans la solution de KI : K^+ et I^- .

Les espèces en gras appartient à des couples d'oxydoréduction. La réaction possible lors du mélange entre les deux solutions est donc :

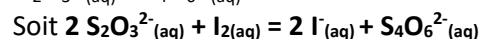
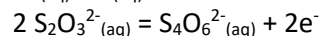
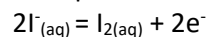


L'acide éthanoïque est donc source de protons, consommés lors de cette réaction.

2. La réaction étant totale et les ions iodures ajoutés en excès, il reste en solution les espèces suivantes : I^- , Cl^- , I_2 .

La solution titrante étant composée d'une espèce réductrice ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), elle ne peut réagir qu'avec une espèce oxydante, I_2 .

La réaction de titrage est donc :



3. L'empois d'amidon forme un édifice moléculaire de couleur noire avec le diiode qui est de couleur jaune. Son utilisation permet de repérer plus facilement l'équivalence, le passage de bleue/noire à incolore étant plus facile à repérer que jaune clair à incolore.

4. Détermination de la quantité de diiode formée :

A l'équivalence, les réactifs de la réaction de titrage ont été introduits dans **les proportions stœchiométriques**.

$$\frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{équivalence}}}{2} = \frac{n_{\text{I}_2, \text{équivalence}}}{1}$$

Comme $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est le réactif titrant, ie il se trouve dans la burette, $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{équivalence}} = C_2 V_{\text{eq}}$. D'où $n_{\text{I}_2, \text{équivalence}} = \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2}$

C'est donc la quantité de diiode présente avant le titrage, suite à la réaction entre l'eau de Javel et le KI.

Détermination de la quantité d'iodure consommée :

D'après l'équation de la réaction formant le diiode, on a $n_{\text{I}_2, \text{formé}} = \frac{n_{\text{I}^-, \text{consommé}}}{2}$

$$\text{Soit } n_{\text{I}^-, \text{consommé}} = C_2 V_{\text{eq}}$$

Détermination de la quantité de ClO^- présent dans la solution :

D'après l'équation de la réaction entre ClO^- et I^- , $2n_{\text{ClO}^-, \text{consommé}} = n_{\text{I}^-, \text{consommé}}$

$$\text{D'où } n_{\text{ClO}^-, \text{consommé}} = \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2}$$

On peut également remarque directement que la quantité de ClO^- consommée correspond à la quantité de I_2 formée.

C'est donc la quantité de ClO^- présente dans $V_S = 20 \text{ mL}$ de la solution S.

Dans la solution S, on a donc $[\text{ClO}^-]_S = \frac{C_2 V_{eq}}{2V_S}$

Cette solution S a été fabriquée à partir de la solution d'eau de Javel diluée 5 fois, soit $[\text{ClO}^-]_{labo} = 5[\text{ClO}^-]_S = 5 \frac{C_2 V_{eq}}{2V_S}$

La solution du laboratoire a été fabriquée en diluant par 4 un berlingot de Javel,

soit $[\text{ClO}^-]_{berlingot} = 4[\text{ClO}^-]_{labo} = 10 \frac{C_2 V_{eq}}{V_S}$

Le degré chlorométrique est défini à partir de la quantité de dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$ libérée par 1L d'eau de Javel selon la réaction $\text{ClO}^-_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

$$D_{berlingot} = n_{\text{Cl}_2, \text{libéré}, berlingot} \cdot V_m = n_{\text{ClO}^-, \text{présents ds 1L de berlingot}} \cdot V_m = [\text{ClO}^-]_{berlingot} V_{1L} V_m = 10 \frac{C_2 V_{eq}}{V_S} V_{1L} V_m$$

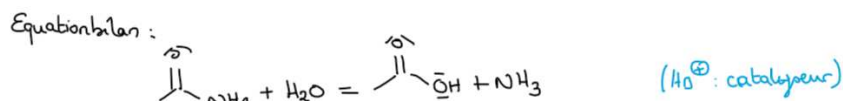
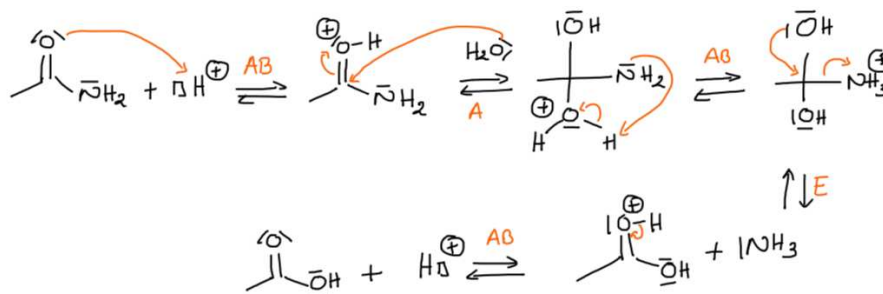
AN : $D_{berlingot} = 14,9^\circ$

On retrouve bien le même ordre de grandeur que le degré indiqué sur le berlingot.

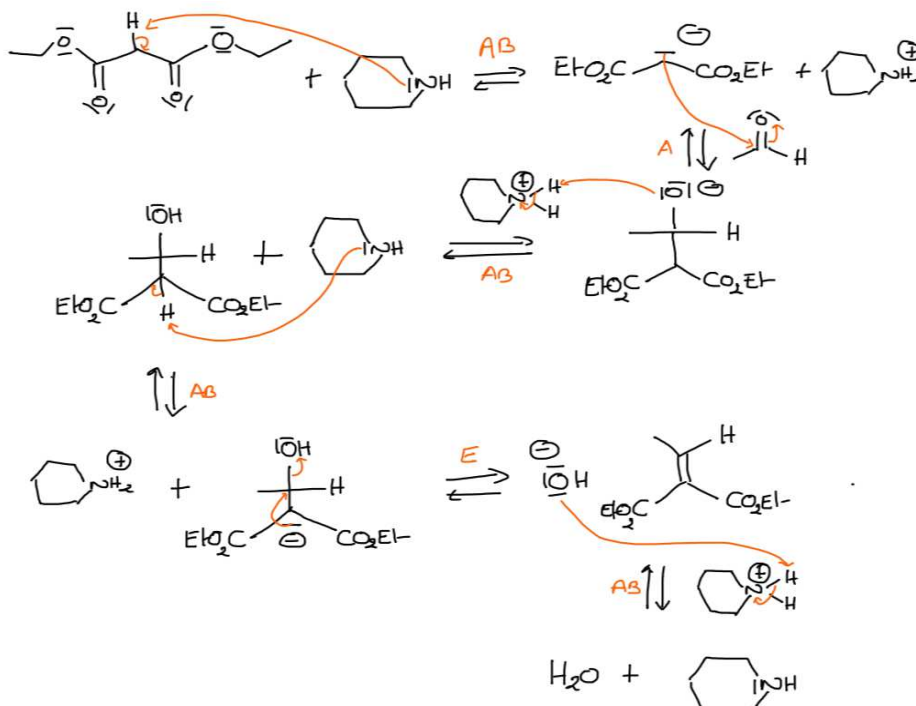
La différence provient des erreurs de manipulation qui engendrent des pertes de matière (dilution, prélèvement, lecture du V_{eq}).

3. Exercices mécanismes réactionnels p10 – Corrigé

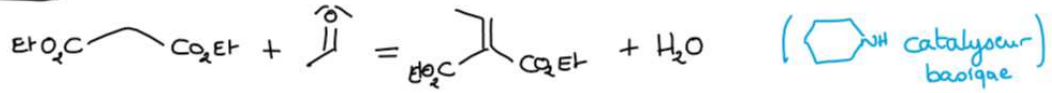
A. Hydrolyse des amines



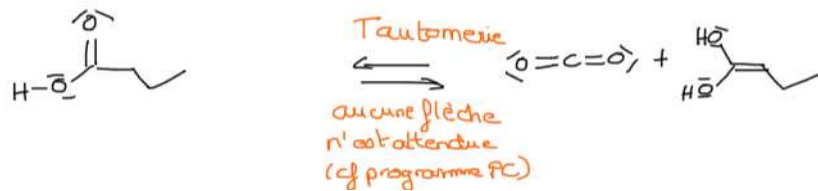
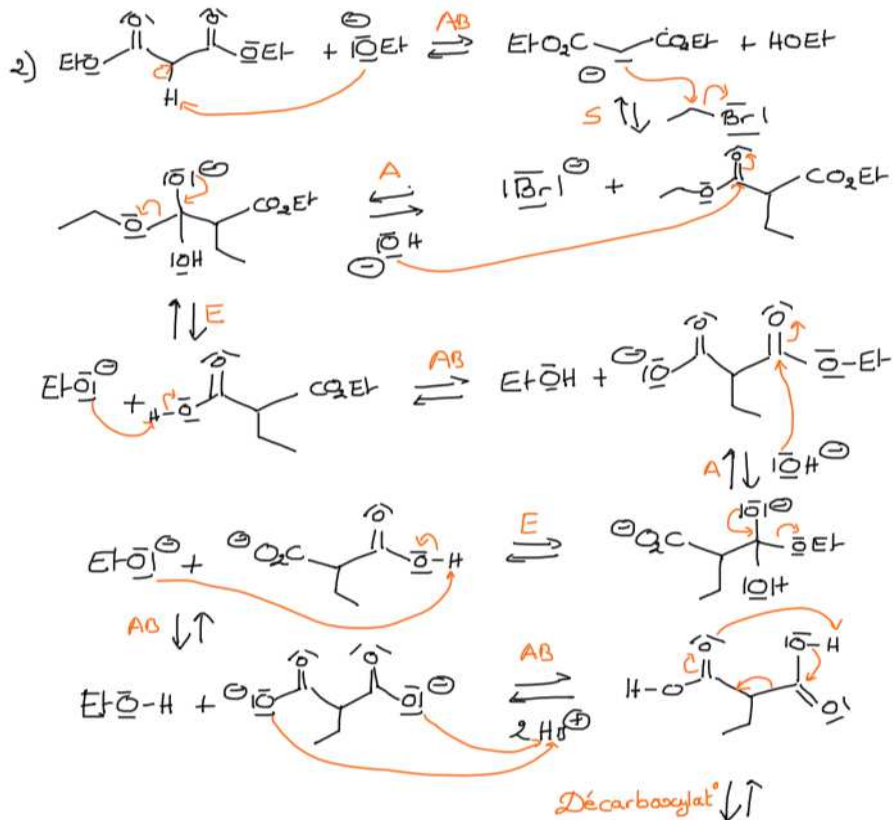
B. Condensation de Knoevenagel



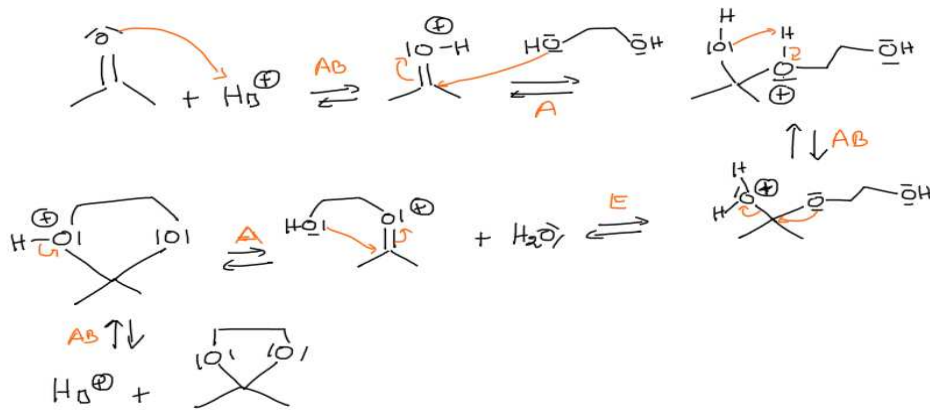
Equation bilan: (Et = CH₃-CH₂-F)



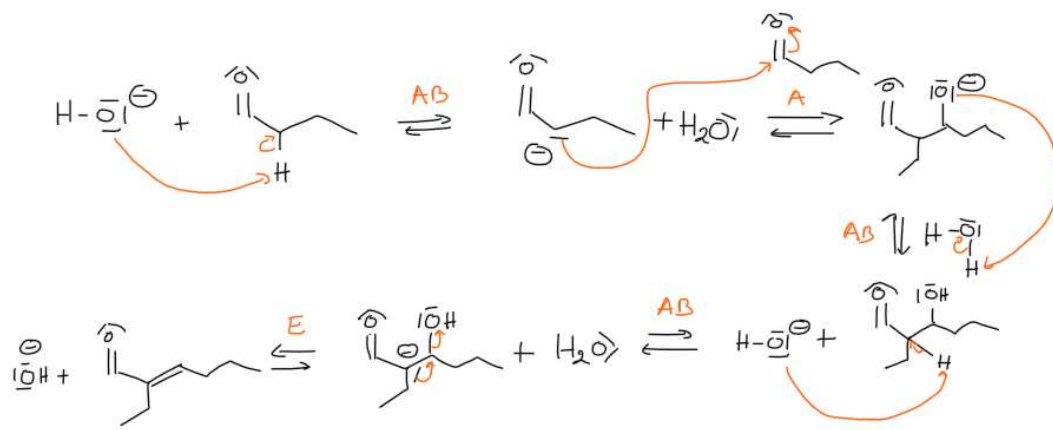
C. Synthèse malonique



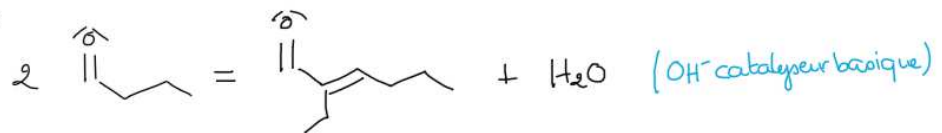
D. Acétalisation



E. Aldolisation et crotonisation



Equation bilan :



4. Exercice régression linéaire p15 - Corrigé

Espèce colorée

1 Loi de Beer-Lambert : $A = \sum_{i \text{ espèces colorées en solution}} l \epsilon_i c_i$

Avec A l'absorbance de la solution (sans unité)

l la longueur de la cuve (ie la distance parcourue par la lumière dans la solution) en cm

c_i la concentration molaire du soluté coloré en solution, en mol.L⁻¹

ϵ_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée (qui dépend du solvant, de la longueur d'onde et de la température), en mol⁻¹.L.cm⁻¹

2. A un pH quelconque, on a les deux formes de l'indicateur dans la solution.

D'après la loi de Beer-Lambert est additive, d'où $A = \epsilon_{HIn} \cdot [HIn] \cdot l + \epsilon_{In^-} \cdot [In^-] \cdot l$

3. Une espèce A est négligeable devant une espèce B si $10[A] < [B]$

A pH très acide, seule la forme HIn est présente d'où $A_{acide}(\lambda) = \epsilon_{HIn}(\lambda) \cdot [HIn] \cdot l = \epsilon_{HIn}(\lambda) \cdot c_{totale} \cdot l$

A pH très basique, seule la forme In⁻ est présente, d'où $A_{basique}(\lambda) = \epsilon_{In^-}(\lambda) \cdot [In^-] \cdot l = \epsilon_{In^-}(\lambda) \cdot c_{totale} \cdot l$

4. Le coefficient d'absorption molaire dépendant de la longueur d'onde, l'absorbance en dépend également.

Espèce acido-basique (pour s'entraîner un peu au calcul)

5. On utilise la relation d'Henderson soit $pH = pKa + \log \left(\frac{[In^-]}{[HIn]} \right)$

6. Pour une valeur de λ quelconque mais fixée et pour une concentration totale $[In^-] + [HIn] = c_{totale}$ fixée,

$$A(\lambda) = \epsilon_{HIn}(\lambda) \cdot [HIn] \cdot l + \epsilon_{In^-}(\lambda) \cdot [In^-] \cdot l \quad \text{Or } \epsilon_{HIn}(\lambda) = \frac{A_{acide}(\lambda)}{l \cdot c_{totale}} \text{ et } \epsilon_{In^-}(\lambda) = \frac{A_{basique}(\lambda)}{l \cdot c_{totale}}$$

$$\text{Donc } A(\lambda) - A_{acide}(\lambda) = (\epsilon_{In^-}(\lambda) - \epsilon_{HIn}(\lambda)) \cdot [In^-] \cdot l \quad \text{et} \quad A(\lambda) - A_{basique}(\lambda) = (\epsilon_{HIn}(\lambda) - \epsilon_{In^-}(\lambda)) \cdot [HIn] \cdot l$$

$$\text{D'où } \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)}{A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)} \quad \text{Donc } pKa = pH - \log \left(\frac{A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)}{A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)} \right)$$

Protocoles

1 – Détermination du coefficient d'absorption molaire de la forme acide l'indicateur coloré.

7. Pour étudier une espèce à l'aide de l'absorbance, on doit travailler à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. Cela permet de minimiser les incertitudes de mesure liées au spectrophotomètre.

On doit donc travailler à 435 nm.

8. Protocole de fabrication des solutions filles.

On prélève la quantité x mL de la solution X₁ (cf tableau ci-dessous) à l'aide d'une pipette jaugée et on les introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL. On complète au 2/3 de la fiole jaugée avec le solvant (ici la solution de HCl). On agite pour homogénéiser puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Solution	Concentration	x mL de la solution X à prélever
F1	2,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	10,0 mL de la solution Mère à 1.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
F2	1,0.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	5,0 mL de la solution Mère à 1.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
F3	5,0.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	25,0 mL de la solution F ₂ à 1.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹
F4	4,0.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	10,0 mL de la solution F ₁ à 2.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹

9. La solution mère doit être trop concentrée et donc colorée pour pouvoir mesurer son absorbance avec le spectrophotomètre. En effet, si une solution est trop foncée, elle va absorber une grande partie du rayon lumineux

incident sur la cuve. Le rayon transmis au capteur du spectrophotomètre sera de faible intensité et la sensibilité du capteur ne permettra pas d'avoir une mesure fiable et précise.

Le paramètre inconnu recherché (coefficient d'absorption molaire) peut être déterminé grâce à une régression linéaire.

10. On souhaite déterminer $\epsilon(435 \text{ nm})$.

D'après la loi de Beer Lambert, $A_{acide}(\lambda) = \epsilon_{HIn}(\lambda) \cdot [HIn] \cdot l$

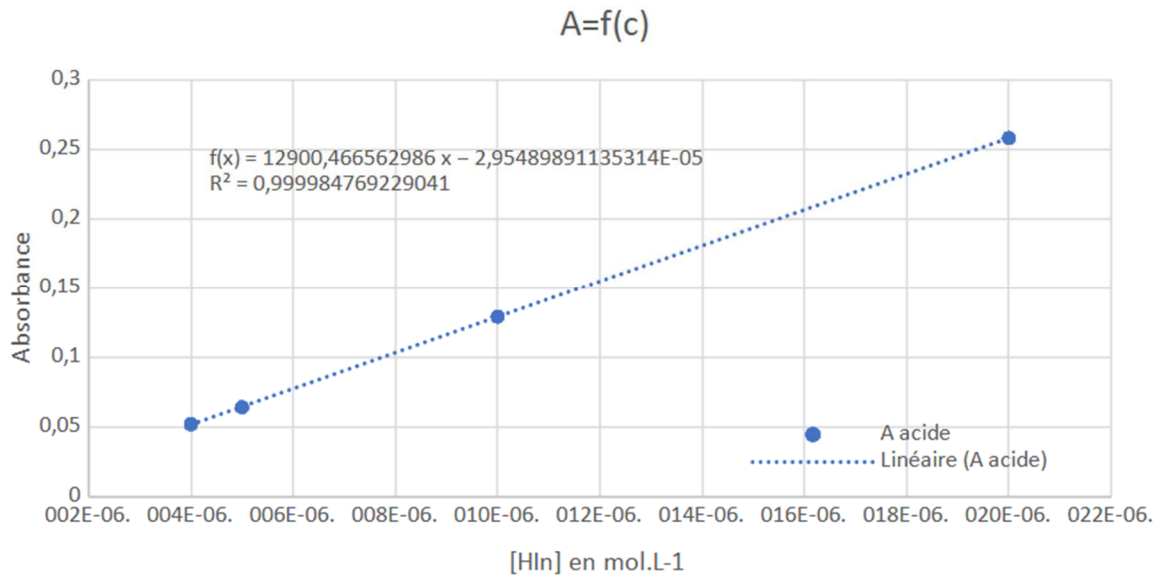
On peut donc avoir accès au coefficient d'absorption molaire en traçant $A_{acide}(435 \text{ nm}) = f([HIn])$.

On obtient une droite d'équation $A_{acide}(435 \text{ nm}) = 1,29 \cdot 10^4 [HIn] - 2,95 \cdot 10^{-5}$ (points aléatoirement répartis autour d'une droite moyenne - avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,999$). La régression valide donc la loi de Beer Lambert.

Par identification, $\epsilon_{HIn}(435) \cdot l = 1,29 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot L$ avec $l = 1 \text{ cm}$.

Soit $\epsilon_{HIn}(435) = 1,29 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot \text{cm}^{-1}$

11. De la même manière, on trace $A_{acide}(435 \text{ nm}) = f([HIn])$.



On obtient une droite d'équation $A_{acide}(435 \text{ nm}) = 1,29 \cdot 10^4 [HIn] - 3 \cdot 10^{-5}$.

La régression valide donc la loi de Beer Lambert.

Par identification, $\epsilon_{HIn}(435) \cdot l = 1,29 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot L$ avec $l = 1 \text{ cm}$.

Soit $\epsilon_{HIn}(435) = 1,29 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot \text{cm}^{-1}$

2 – Détermination du coefficient du pKa de l'indicateur coloré.

12. On a montré que, pour une longueur d'onde fixée, et en ayant la valeur de l'absorbance pour une solution acide de l'indicateur coloré, une solution basique et une solution de pH intermédiaire, pour lesquelles c_{totale} est fixée, on a :

$$pKa = pH - \log \left(\frac{A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)}{A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)} \right)$$

On fabrique alors 3 solutions F_2 ($c_{totale} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) en utilisant respectivement la solution tampon pH= 6,8 (solution de pH intermédiaire), la solution de HCl (solution acide) et la solution de NaOH (solution basique) comme solvant.

En réalisant le spectre d'absorption de ces trois solutions (ie en mesurant l'absorption de ces solutions pour $\lambda \in [400 \text{ nm}, 700 \text{ nm}]$ avec un pas de 5 nm) et en traçant $\log (A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)) = f(\log (A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)))$, on doit obtenir une droite d'équation $\log (A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)) = \log (A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)) + pKa - pH$.

Comme pH = 6,8, le pKa peut être déterminé grâce à l'ordonnée à l'origine de cette droite.

Variante : en travaillant à λ fixée et à c_{totale} fixée, on fait varier le pH avec plusieurs solutions tampons dont une basique

et une acide. On mesure A et on trace $pH = f \left(\log \left(\frac{A(\lambda) - A_{acide}(\lambda)}{A_{basique}(\lambda) - A(\lambda)} \right) \right)$, l'ordonnée à l'origine permet alors de déterminer le pKa.

Annexe – Pour ceux dont les programmes python n'ont aucun secret

A lire seulement si les notions de base de Python sont connues. Sinon, les documents de travail pour une rentrée réussie en ITC seront plus utiles que ce qui suit.

Courbes de distribution d'une espèce mono-acide (cf p4)

```

1  ## Courbes de distribution d'un monoacide
2
3  ##Bibliothèques utilisées
4  import matplotlib.pyplot as plt #pour l'outil de tracé utilisé
5  import numpy as np #pour créer des listes avec la fonction linspace
6
7  ##Définition des %
8
9  # % de l'acide AH
10
11 def pAH(pH,pKa1):
12     return 1/(1+10**(pH-pKa1))
13
14 # % de la base A-
15 def pA(pH,pKa1):
16     return 1/(10**(pKa1-pH)+1)
17
18
19 ### Création des listes
20 ListepH = np.linspace(0,14,100) #liste de 100 pH compris entre 0 et 14
21
22 AH=[pAH(pH,5) for pH in ListepH] #liste calculant le % de AH pour les pH présents dans la liste de pH
23 A=[pA(pH,5) for pH in ListepH]
24
25 ## Tracés
26 plt.plot(ListepH,AH,label="% de AH")
27 plt.plot(ListepH,A,label="% de A-")
28 plt.grid(True)
29 plt.xlabel("pH")
30 plt.ylabel("%")
31 plt.title("Courbes de distribution pour un couple AH/A- de pKa = 5")
32 plt.legend(loc='best')
33 plt.show()

```

Régression linéaire associée à la loi de Beer Lambert (cf p23)

```

35 ## Régression linéaire - BBT
36 import numpy as np
37 import matplotlib.pyplot as plt
38
39 #Liste des concentrations
40 C=np.array([2e-5,1e-5,5e-6,4e-6])
41 #Liste des absorbances
42 A=np.array([0.258,0.129,0.064,0.052])
43
44 #polyfit donne les coefficients du polynome de regression
45 a,b=np.polyfit(C,A,1) ##a et b sont respectivement la pente et l'ordonnée
46 #à l'origine de la regression linéaire de la forme A = aC (polynome d'ordre
47 1)
48 print("Regression de la forme A=aC avec a=",a,'L/mol et b=',b)
49
50 ##
51
52 #On peut faire le tracé du nuage de points et de la droite de regression,
53 plt.scatter(C,A,label="Courbe expérimentale",marker="+")
54 plt.plot(C,a*C+b,label="Modélisation",linestyle='--')
55 plt.title("Vérification de la loi de Beer Lambert")
56 plt.xlabel("[HIn] en mol/L")
57 plt.ylabel("A")
58 plt.legend(loc="best")
59 plt.show()

```

```

>>> (executing cell "Régression linéai..." (line 36 of
"Courbes pour le travail de rentrée.py"))
Regression de la forme A=aC avec a= 12900.466562986003
L/mol et b= -2.9548989113489805e-05

```