

**Dosages d'acides α -aminés****TP \times 4****Capacités exigibles****I Dosage de la glycine par la méthode de Sørensen****A) Mode opératoire :**

- Étalonner le pH-mètre à l'aide des solutions tampon fournies, puis réaliser le dosage de 10.0 mL de solution de glycine à environ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par la solution d'hydroxyde de sodium à $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Réaliser le dosage de 10.0 mL de la solution de glycine par la solution d'acide chlorhydrique à $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Réaliser le dosage, en présence de méthanal en excès (on prendra 2.0 mL de méthanal pour 10.0 mL de solution de glycine) de la solution de glycine par celle d'hydroxyde de sodium.

Rappel

Il est impératif de bien :

- rincer à l'eau distillée les électrodes entre chaque solution tampon,
- essuyer les électrodes au papier Joseph afin de ne pas souiller les solutions.

Toute solution tampon d'aspect trouble ou présentant des dépôts solide ne doit pas être utilisée pour l'étalonnage du pH-mètre.

B) Partie théorique - Exploitation :

1. Écrire l'équation de mise en solution de la glycine, présente en milieu aqueux sous forme zwitterionique :



2. Écrire les réactions relatives aux différentes acidités de la glycine, dont on notera les constantes $\text{p}K_{a_1} = 2.3$ et $\text{p}K_{a_2} = 9.6$; en fonction des espèces H_2Gly^+ , HGly^\pm et Gly^- .

3. Tracer les courbes de dosage pH-métrique d'une solution de glycine par des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium. Peut-on déterminer avec une précision convenable la concentration de la solution d'acide α -aminé par ce biais ?

4. Déterminer expérimentalement à l'aide de la courbe la valeur des constantes d'acidité $\text{p}K_{a_1}$ et $\text{p}K_{a_2}$.

En présence de méthanal HCHO (**produit toxique : ne pas inhaler, ne pas mettre en contact avec la peau, ne pas jeter à l'évier**), la fonction amine réagit avec la fonction carbonyle du méthanal suivant la réaction :



Nous noterons HA^+ l'ion bis[(hydroxyméthyl)ammonio]éthanoate obtenu. Celui-ci est un acide de Brønsted dans le couple HA^+/A^- . Le $\text{p}K_a$ de ce couple est aux alentours de 6.5.

5. Peut-on doser quantitativement une solution de glycine, en présence d'un excès de méthanal, par une solution d'hydroxyde de sodium ?

6. Déterminer la concentration de la solution de glycine ainsi que la valeur de la constante d'acidité du couple HA^+/A^- .

II Dosage d'une solution d'arginine

L'arginine est un acide α -aminé dont le point isoélectrique (pI) est égal à 11.1. Ce pI basique est dû au fait que la chaîne $\text{R}-$ de l'acide α -aminé présente un groupement basique au sens de Brønsted.

Les $\text{p}K_a$ de l'arginine sont respectivement égaux à :

$\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{Arg}^{2+}/\text{H}_2\text{Arg}^+) = 1.8$; $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{Arg}^+/\text{HArg}^\pm) = 9.0$ et $\text{p}K_{a3}(\text{HArg}^\pm/\text{Arg}^-) = 13.1$.

A) Mode opératoire :

- Doser 10.0 mL d'une solution d'arginine à environ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par la solution d'acide chlorhydrique à $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

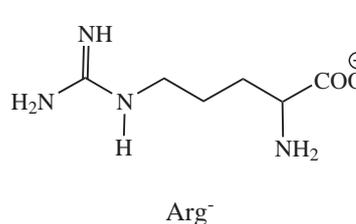
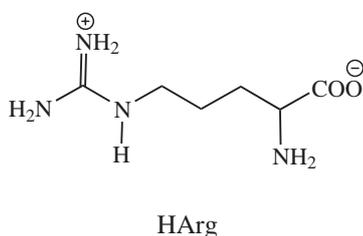
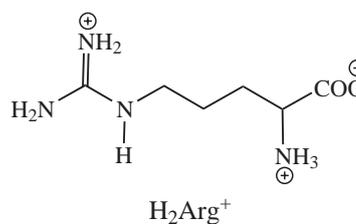
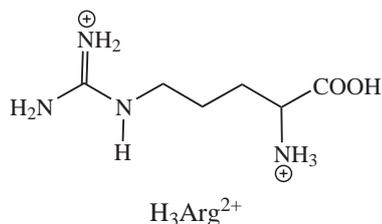
B) Partie théorique - Exploitation :

7. Sous quelle forme se trouve l'arginine en solution aqueuse ? Calculer l'ordre de grandeur du pH d'une solution d'arginine.

8. Écrire les équations de dosage. Calculer leurs constantes. Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?

9. Donner à partir de la courbe de dosage l'ordre de grandeur des différents pK_a .

Les différentes formes sous lesquelles se présente l'arginine sont répertoriées ci-dessous :



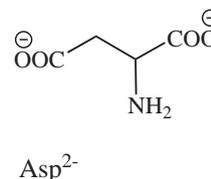
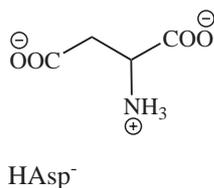
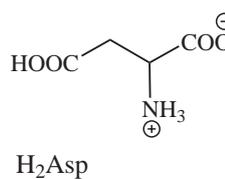
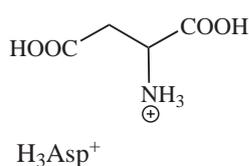
III Dosage d'une solution d'acide aspartique

L'acide aspartique est un acide α -aminé dont le point isoélectrique est égal à 3.0. Ce pI acide est dû au fait que la chaîne R- de l'acide α -aminé présente un groupement acide au sens de Brønsted.

Les pK_a de l'acide aspartique sont respectivement égaux à :

$pK_{a1}(H_3Asp^+/H_2Asp^\pm) = 2.1$; $pK_{a2}(H_2Asp^\pm/HAsp^-) = 4.3$ et $pK_{a3}(HAsp^-/Asp^{2-}) = 10.0$.

Les différentes formes sous lesquelles se présente l'acide aspartique sont répertoriées ci-dessous :



A) Mode opératoire :

- Doser 40.0 mL de la solution d'acide aspartique à environ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (l'acide aspartique est peu soluble dans l'eau, sa solubilité n'est égale qu'à 0.78 g pour 100 g d'eau à 25 °C) par la solution d'hydroxyde de sodium à $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B) Partie théorique - Exploitation :

10. Sous quelle forme se trouve l'acide aspartique en solution aqueuse ? Calculer l'ordre de grandeur du pH d'une solution d'acide aspartique.

11. Écrire les équations de dosage. Calculer leurs constantes. Pourquoi le deuxième saut de pH n'a-t-il qu'une très faible ampleur ?

12. Donner à partir de la courbe de dosage l'ordre de grandeur des différents pK_a .