

Éléments de correction TP 1 : Titrage de la glycine

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Compléter le tableau du *document 2* en indiquant les pictogrammes de sécurité et les mentions de danger des différents produits chimiques utilisés pour ce titrage.

Rappel des pictogrammes de sécurité



Glycine : pas mention de danger ni de pictogramme de sécurité

Acide chlorhydrique : ne pas ingérer, pas de contact sur la peau ni sur les yeux (irritant)



ACIDE CHLORHYDRIQUE (>= 25%)

Danger

H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux

H335 - Peut irriter les voies respiratoires

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

231-595-7

Hydroxyde de sodium : Brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoire et digestive (irritant)



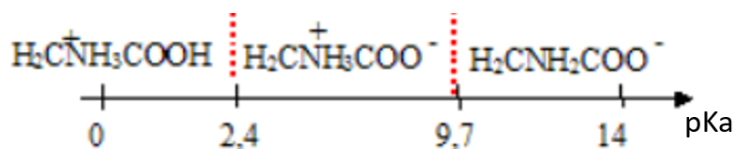
HYDROXYDE DE SODIUM

Danger

H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux

2. Représenter sur un diagramme de prédominance les différentes formes acido-basiques de la glycine.

Sur l'échelle des pKa suivants



3. Rappeler les caractéristiques que doit vérifier une réaction support de titrage.

Une réaction support de titrage doit vérifier ces caractéristiques (moyen mnémotechnique TRUP) :

- Totale
- Rapide
- Unique
- Point d'équivalence facilement repérable

Si la réaction ne présente pas les caractéristiques rapide et/ou point d'équivalence facilement repérable, il est alors possible de réaliser un titrage indirect.

Lire le protocole de titrage présenté dans la partie expérimentale pour répondre aux questions suivantes.

4. Sous quelle forme acido-basique est présente majoritairement la glycine au début du titrage ?

La glycine est présente au début du titrage sous forme acide puisqu'on a ajouté de l'acide chlorhydrique dans le milieu en quantité importante.

Pour aller plus loin :

$$- [H_3O^+]_{initial} = \frac{0,1 \cdot 80 \times 10^{-3}}{(80+50) \times 10^{-3}} = \frac{8}{130} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{d'où } pH = -\log [H_3O^+] = 1,2 < pKa (AH_2^+/AH) - 1$$

Donc la forme AH_2^+ est bien prédominante.

5. Écrire les équations bilan des trois réactions qui se produisent pendant le titrage et calculer leurs constantes de réaction.

On peut faire un axe des pKa (vers le haut) pour justifier l'ordre et l'aspect thermodynamiquement favorable (règle du gamma) des réactions. (Attention à ne pas oublier de mettre les bases à gauche de l'axe et les acides à droite de l'axe)

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---|
| - Réaction 1 : | $H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O$ | $K^\circ = 1/K_e = 10^{14}$ |
| - Réaction 2 : | $AH_2^+ + HO^- = AH + H_2O$ | $K^\circ = 10^{pKa_base - pKa_acide} = 10^{14-2.3} = 10^{11.7}$ |
| - Réaction 3 : | $AH + HO^- = A^- + H_2O$ | $K^\circ = 10^{pKa_base - pKa_acide} = 10^{14-9.8} = 10^{4.2}$ |

6. Déterminer quelles réactions donneront lieu à des titrages successifs et à des titrages simultanés. En déduire le nombre de sauts attendus sur la courbe de suivi du titrage $pH = f(V_b)$, où V_b est le volume de soude ajouté au cours du titrage.

On a un écart de pKa entre les couples H_3O^+/H_2O et AH_2^+/AH inférieur à 4. On aura donc qu'un seul saut de pH pour doser simultanément les ions H_3O^+ et AH_2^+ .

En revanche, l'écart de pKa entre les couples AH_2^+/AH et AH/A^- est supérieur à 4, on a donc un saut de pH pour doser uniquement la quantité d'AH présente en solution.

7. Prévoir l'allure de la courbe de titrage conductimétrique, en vous aidant de la méthode présentée dans la *fiche méthode conductimétrie*. On détaillera 3 segments de courbe : $V < V_{\text{eq1}}$, $V_{\text{eq1}} < V < V_{\text{eq2}}$ et $V > V_{\text{eq2}}$

Cas $V < V_{\text{eq1}}$:

$[H_3O^+] \searrow$ et $[AH_2^+] \searrow$, $[Na^+] \nearrow$, pas de variation de concentration des autres ions

$$\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{Na^+}$$

Donc $\sigma \searrow$

Cas $V_{\text{eq1}} < V < V_{\text{eq2}}$:

$[A^-] \nearrow$, $[Na^+] \nearrow$, pas de variation de concentration des autres ions

Donc $\sigma \nearrow$

Cas $V > V_{\text{eq2}}$:

$[HO^-] \nearrow$, $[Na^+] \nearrow$, pas de variation de concentration des autres ions

Donc $\sigma \nearrow \nearrow$, car $\lambda_{HO^-} > \lambda_{A^-}$

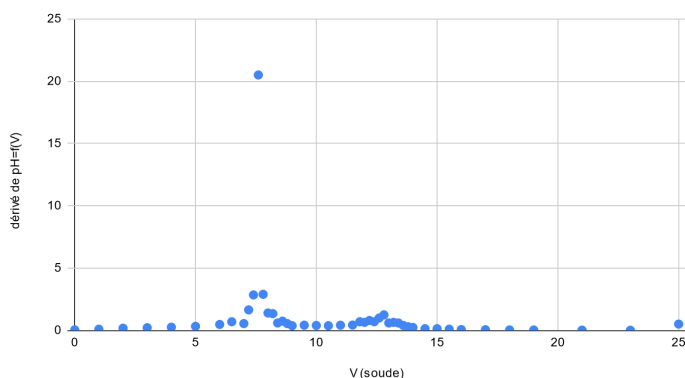
Travail pratique

- Dans un bécher de 250 mL, verser un volume $V_0 = 50$ mL de boisson à la glycine de concentration molaire C_0 inconnue.
- Ajouter un volume V_a d'environ 80 mL de solution d'acide chlorhydrique HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Titrer le mélange par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte) de concentration $c_b = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ et suivre le titrage par pHmétrie. Tracer sur la courbe $\text{pH} = f(V_b)$.

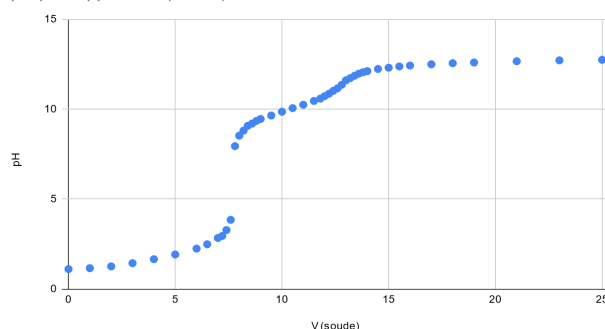
Les courbes obtenues sont :

(il est préférable de montrer la méthode des tangentes sur les courbes $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$)

dérivé de $\text{pH} = f(V)$ par rapport à V (soude)



pH par rapport à V (soude)



❑ Déterminer la concentration C_0 de la solution de glycine.

Le premier saut de pH correspond au titrage simultané des ions H_3O^+ introduit en excès et des ions AH_2^+ . On ne connaît pas la quantité d'ions H_3O^+ présents dans la solution puisqu'une partie a servi à protoner l'acide aminé pour qu'il soit sous forme acide au début du titrage.

On ne peut donc utiliser que le deuxième titrage pour connaître la quantité de glycine initialement présente.

L'équation bilan de la réaction de titrage est : $\text{AH} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

La relation à l'équivalence est : $\frac{n_{\text{glycine}}}{v_{\text{glycine}}} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{v_{\text{HO}^-}}$

où v_{glycine} et v_{HO^-} sont les coefficients stoechiométriques associées à l'espèce glycine sous forme AH et HO^- dans l'équation bilan de la réaction de titrage.

$$\frac{C_0 V_0}{1} = \frac{C_b (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})}{1}$$

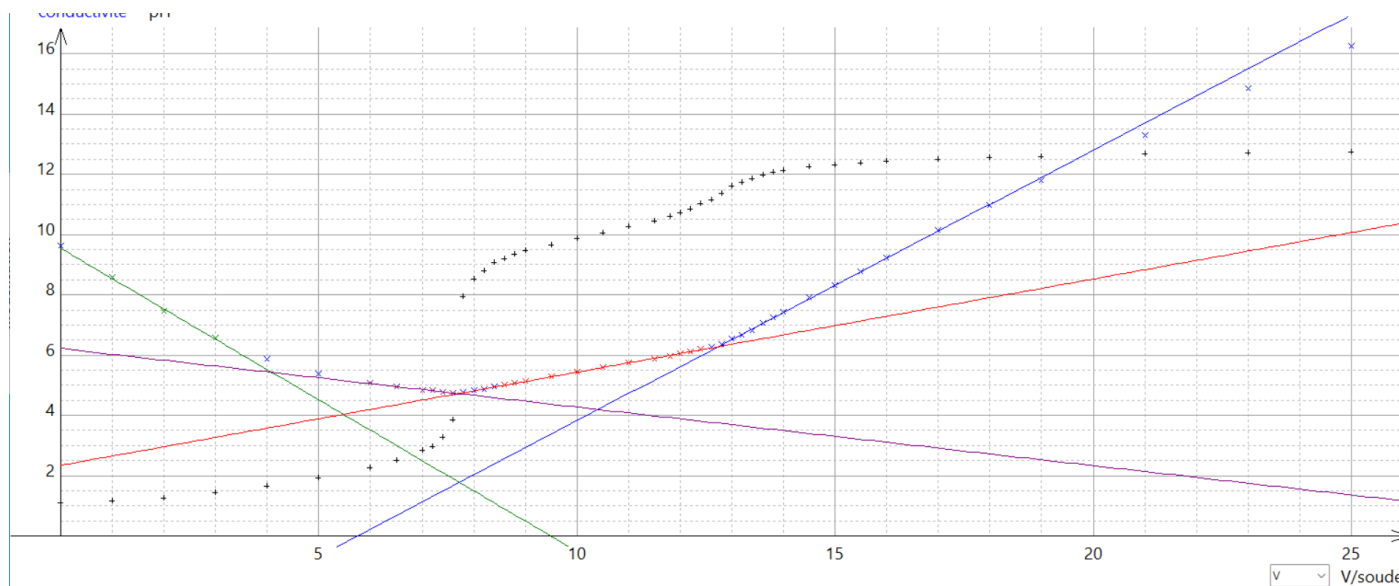
$$C_0 = \frac{C_b (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})}{V_0} = \frac{1,00 * (12,7 - 7,7) * 10^{-3}}{50 * 10^{-3}} = 1,0 * 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

❑ Peut-on retrouver sur la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ les valeurs des deux pK_a de la glycine ?

Pour le titrage d'un acide faible par une base forte, le pK_a se retrouve dans le domaine d'HENDERSON (zone tampon observée lors du titrage, où le pH varie très lentement grâce à la présence simultanée de l'acide faible et de sa base conjuguée). Le pK_a correspond au pH à la demi-équivalence.

- Cette règle ne s'applique pas ici pour le titrage de l'acide faible AH_2^+ , car ce titrage s'effectue en même temps que celui de H_3O^+ .

- En revanche, cette règle s'applique pour le titrage de l'acide faible AH, on peut voir la demi-équivalence, donc à $(V_{eq2} - V_{eq1})/2$ que le pH correspond au pK_{a2} du couple AH/A^- .
- Recommencer le titrage précédent en réalisant cette fois un titrage conductimétrique.
- Tracer les courbes $pH = f(V_b)$ et $\sigma = f(V_b)$ sur le même graphique



☐ Comparer pour le titrage de la glycine, les méthodes de suivi pHmétrique et conductimétrique.

Le titrage par la méthode conductimétrique nous donne 4 pentes différentes faisant référence aux 3 réactions qui ont lieu lors du titrage. Celle du titrage d' H_3O^+ (avec sa pente plus négative) est bien avant celle du titrage d' AH_2^+ (avec une pente moins négative car $\lambda_{AH_2^+} < \lambda_{H_3O^+}$). Le titrage n'est pas bien séparé puisqu'on voit que proche de l'équivalence théorique pour H_3O^+ , on a déjà eu une rupture de pente.

☐ Peut-on retrouver sur la courbe $pH = f(V_b)$, les valeurs des deux pK_a de la glycine ?

La méthode conductimétrique nous a permis de connaître le volume équivalent théorique à partir duquel l'ensemble des ions H_3O^+ auraient été consommés si la différence de pK_a avec le couple AH_2^+/AH avait été supérieure à 4.

On note $V_{\text{équivalent théorique}}$ ce volume qui est environ égal à 5,5 mL.

On voit alors qu'on est très proche de $pH = pK_{a1}$ pour un volume égale à $V_{\text{équivalent-théorique}} + (V_{eq1} - V_{\text{équivalent-théorique}})/2$. En effet, on trouve $pH = 2,4$ pour le volume de 6,6 mL. On obtient bien un pH proche du pK_a .

On peut donc retrouver un des pK_a et approximer le deuxième.

☐ À partir des résultats obtenus par l'ensemble des binômes, calculer la concentration moyenne en glycine dans la solution ainsi que l'incertitude-type sur cette valeur en effectuant une évaluation de type A.

....

☐ En déduire le volume de solution à boire pour ingérer la masse de glycine recommandée.

$$n_{\text{glycine}} = C_{\text{glycine}} \cdot V$$

$$m_{\text{glycine}} = C_{\text{glycine}} \cdot V \cdot M$$

$$V = \frac{m_{\text{glycine}}}{C_{\text{glycine}} \cdot M} = \frac{4,5}{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 75,1} = 6,0 \cdot 10^{-1} L$$

(Bien penser à ajuster le nombre de chiffre significatif, ici on en a deux)

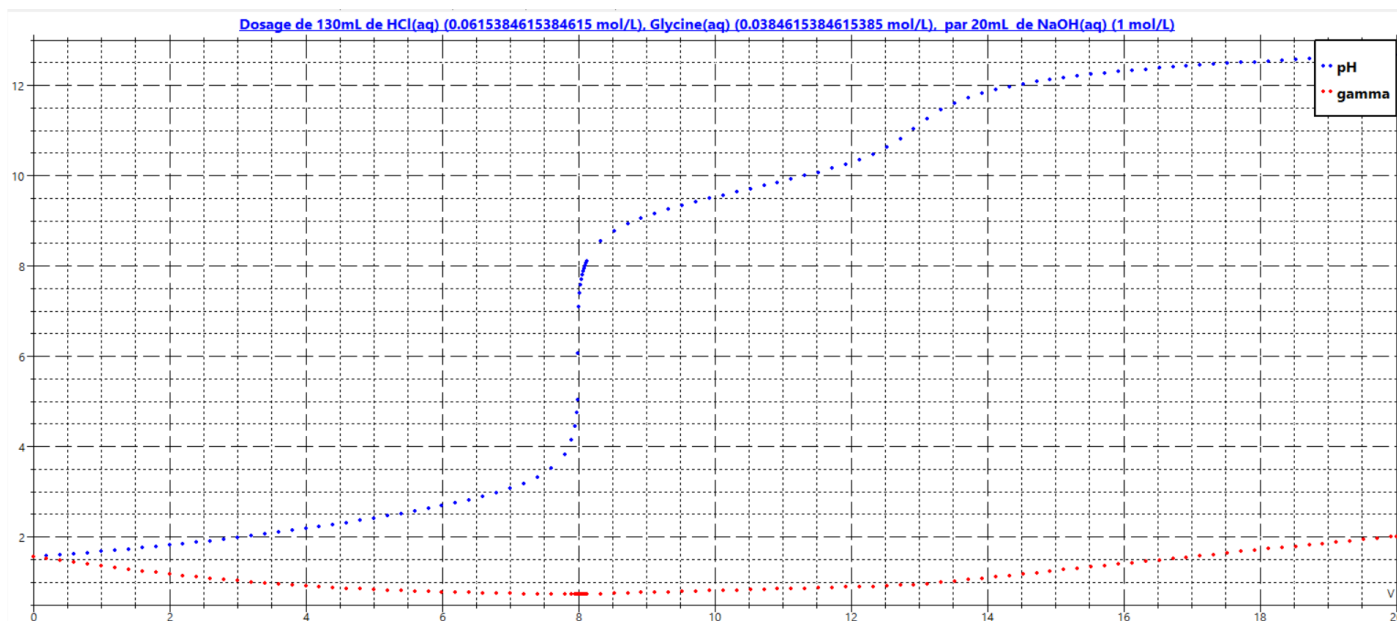
Il faudrait donc boire 0,60 L par jour de solution pour ingérer la masse de glycine recommandée.

Simulation du titrage (à faire en plus si vous avez le temps) :

Il est possible de simuler le titrage en utilisant le logiciel libre de calcul "Dozzaqueux". Pour cela, suivre le protocole suivant :

- Ouvrir "Dozzaqueux". Le premier onglet est l'onglet "Choix des réactifs:bécher".
- Fixer le volume total du bécher à 130 mL
- Pour ajouter une espèce dans le bécher :
 - Cliquer sur le bouton "Rechercher une espèce" puis "par la formule brute"
 - Rentrer la formule brute de l'espèce
 - Cliquer sur le bouton ok
 - Cliquer sur le bouton correspondant à l'espèce indiquée
 - Entrer sa concentration
- Ajouter dans le bécher les quantités de matières : 0.005 mol de glycine $C_2H_5NO_2$ et 0.008 mol de HCl
- Cliquer ensuite sur le bouton "Valider et passer à la burette".
- Ajouter dans la burette une solution de soude à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$
- Cliquer sur "Valider" jusqu'à arriver à l'onglet "Choix des courbes"
- Dans l'onglet "Choix des courbes" :
 - Cliquer sur "définir la grandeur portée en abscisse" et choisir le volume "V".
 - Cliquer sur "Ajouter une grandeur en ordonnée" et choisir le "pH"
 - Cliquer sur "Ajouter une grandeur en ordonnée" et choisir la conductivité "gamma"

Si vous avez eu le temps de le faire, joindre la courbe simulée à votre compte-rendu.



Points à aborder lors de la rédaction du compte-rendu type pour un titrage

Principe du titrage :

- Objectif
- Équation(s) support(s) du titrage et constante(s) d'équilibre thermodynamique(s) pour ces réactions : réactions successives ou simultanées ?
- Caractéristiques des réactions pour la faisabilité d'un titrage
- Choix du (ou des) suivi expérimental
- Schéma du dispositif légendé

Suivi du titrage

- Pour un suivi conductimétrique : tableau récapitulatif des ions pour prévoir les pentes
- Courbes annotées

Résultats et exploitation

- Valeur du ou des volumes équivalents
- Comparaison des différentes méthodes de suivi si plusieurs ont été utilisées
- Relation entre quantités de matière à l'équivalence
- Calcul des concentrations
- Incertitudes sur le résultat

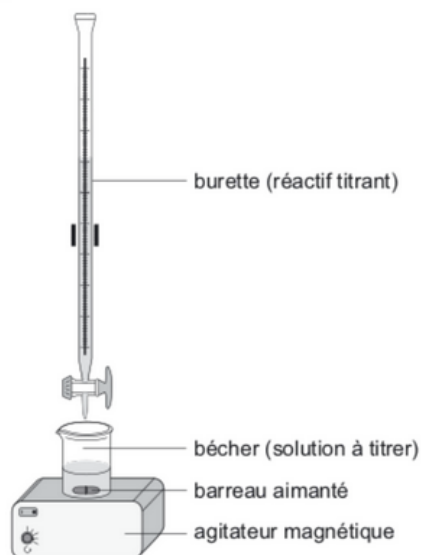
Conclusion : réponse à l'objectif

Techniques expérimentales considérées ici : titrage

Mise en œuvre pratique

Conditionnement de la burette

1. Mettre en place la burette graduée sur son support, robinet fermé. Placer un bécher « poubelle » sous la burette.



Dispositif expérimental d'un titrage volumétrique.

■ : Fixation ferme ou pince à burette.

2. Verser dans la burette graduée un peu de solution titrante de concentration connue afin de la **rincer**, robinet fermé. Vider la burette dans le bécher « poubelle ».
3. La remplir avec la solution titrante en dépassant la graduation zéro puis ajuster le ménisque à zéro.
4. Éliminer toute bulle d'air présente dans la burette, en particulier à proximité du robinet. Pour cela, ouvrir et fermer brusquement le robinet.
5. Ajuster le volume de solution titrante au zéro de la graduation, l'excès de solution est récupéré dans le bécher « poubelle ».

AC

Déroulement du titrage

1. Verser dans le bécher qui va servir au titrage, un **volume précis** de solution à titrer avec une **pipette jaugée préalablement rincée avec la solution**. Ajouter un barreau aimanté plat dans le bécher et placer ce dernier sous la burette. Agiter sans éclabousser les parois.
2. Selon le mode de détection du point de fin de titrage choisi, ajouter un indicateur coloré ou de fin de réaction ou mettre en place un appareil de mesure. Ne pas oublier d'observer et/ou de mesurer les propriétés de la solution dans le bécher **avant de débiter le titrage**.
3. Verser un peu de solution titrante. S'il reste une goutte au bout de la burette, appuyer doucement la paroi du bécher sur la pointe de la burette afin que la goutte délivrée soit effectivement contenue dans le bécher. Agiter pour homogénéiser.
4. Lire le volume versé. Observer et/ou mesurer les propriétés de la solution dans le bécher pour ce volume.
5. Répéter les opérations 3 et 4 **en adaptant les volumes versés** à la technique expérimentale de détection du point de fin de titrage choisi jusqu'au volume équivalent.
6. Dépasser ensuite le volume équivalent estimé de sorte à confirmer que le volume équivalent a bien été atteint.

À la fin du titrage, la burette graduée est vidée et rincée avec de l'eau distillée.

Conductimètre

Cellule conductimétrique

Une **cellule conductimétrique** est constituée de **deux plaques** parallèles recouvertes de **noir de platine** (ou platine platiné) qui est du platine métallique finement divisé afin d'augmenter la surface active des plaques. Ces deux plaques ont une surface S (d'environ 1 cm^2) et sont séparées par une distance ℓ (d'environ 1 cm) comme schématisé ci-dessous.

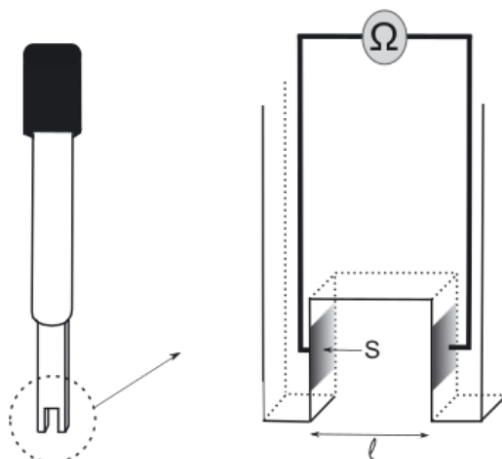


Schéma d'une cellule conductimétrique.

Conductimètre

Un conductimètre est un **ohmmètre** modifié qui détermine la résistance R du volume de solution contenue entre les deux plaques. Pour cela, il impose une différence de potentiel U entre les plaques. Cette tension imposée est **alternative** (d'une fréquence de quelques centaines de Hz) pour éviter la polarisation des plaques. Elle doit, par ailleurs, être **faible** pour ne pas électrolyser les espèces contenues dans la solution.

La conductivité est reliée à la conductance par les paramètres géométriques définissant le volume de solution contenue entre les plaques :

$$\sigma = \frac{\ell}{S} G$$

Il est possible *a priori* de connaître de manière absolue la conversion entre conductance et conductivité *via* le rapport ℓ/S . Cependant, la surface exacte des plaques est difficile à évaluer puisque le noir de platine ne constitue pas un dépôt homogène. De plus la valeur de S peut varier suite à une altération de l'état de surface des plaques (rayure, adsorption de molécules).

On relie donc σ à G par une constante K appelée **constante de cellule** (exprimée en m^{-1}) et dont il convient de déterminer **expérimentalement** la valeur (dans certaines expériences) :

$$\sigma = K G$$