

# TP 1 : Titrage de la glycine

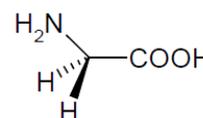
## Capacités expérimentales travaillées :

- ☐ Identifier et exploiter la réaction support de titrage
- ☐ Mettre en œuvre et exploiter un protocole expérimental correspondant à un titrage direct
- ☐ Suivre un titrage par pH-métrie et conductimétrie

## Fiches méthode à consulter :

- ☐ Sécurité au laboratoire de chimie
- ☐ Dosages et Titrages
- ☐ pHmétrie
- ☐ Conductimétrie

La glycine est le plus simple des acides aminés. Sa formule est fournie ci-contre :  
Sa formule brute est  $C_2H_5O_2N$  et sa masse molaire est  $M = 75,1 \text{ g.mol}^{-1}$ .



Cet acide aminé est dit « non-essentiel » : notre corps est capable de le synthétiser.

Cependant, un apport supplémentaire peut s'avérer nécessaire, notamment chez les sportifs. En effet, la glycine favorise la prise de masse musculaire et permet de réduire la fatigue. Dans ce cas, la glycine peut être ingérée sous la forme de compléments alimentaires. La dose journalière dépend de l'individu, mais il est le plus souvent recommandé d'ingérer 4,5 g de glycine par jour.

La glycine est vendue sous forme solide, qu'il convient de dissoudre dans de l'eau. On dispose pour ce TP d'une solution de glycine déjà préparée au laboratoire.

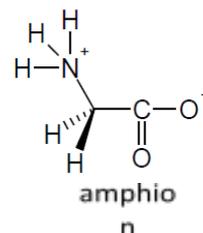
**Objectif :** Déterminer le volume de solution à boire par jour pour ingérer la masse de glycine recommandée.

## Document 1 : Propriétés chimiques de la glycine

Les acides aminés contiennent à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction amine. Ce sont des espèces **amphotères**, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des acides et comme des bases. De plus, un acide carboxylique étant plus acide ( $pK_A \approx 5$ ) qu'un ion ammonium ( $pK_A \approx 9$ ), les acides aminés existent en solution aqueuse sous forme d'ammonium-carboxylate (représenté ci-dessous).

Une telle espèce, neutre, mais aussi à la fois cation et anion, est appelée un **amphion ou zwitterion**.

En solution aqueuse, on assiste à l'établissement de divers équilibres acido-basiques dus aux groupes fonctionnels concernés. Selon le pH du milieu, la glycine peut exister principalement sous forme de cation diprotonné  $AH_2^+$ , sous forme d'amphion  $AH$ , ou sous forme d'ion 2-aminocarboxylate  $A^-$ .



Les couples acido-basiques  $AH_2^+/AH$  et  $AH/A^-$  sont caractérisés par la valeur de leurs  $pK_A$  respectifs, que l'on notera  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .

**On donne :  $pK_{A1} = 2,3$  et  $pK_{A2} = 9,8$  pour la glycine.**

## Document 2 : Matériel et produits à disposition

### Liste de matériel

- Bécher 250 mL
- Éprouvette 100 mL
- Pipette jaugée 20 mL
- Pipette jaugée 30 mL
- Burette graduée 25 mL
- pH-mètre
- conductimètre

### Produits chimiques

Produits	Pictogramme et mentions de danger
Solution de glycine	
Solution d'acide chlorhydrique (0,1 mol/L)	
Solution d'hydroxyde de sodium $c_b = 1,00 \text{ mol. L}^{-1}$	

### Données pour ce TP :

Conductivités ioniques molaires des ions présents :

Ion	$\text{Na}^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{HO}^-$	$\text{AH}_2^+$	$\text{A}^-$
$\lambda^\circ (\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1})$	5,0	35,0	7,63	19,9	3,4	1,5

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

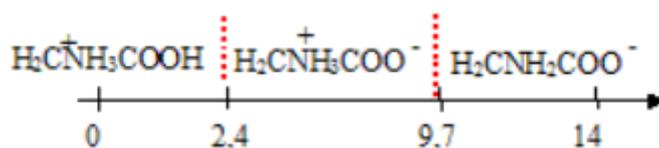
1. Compléter le tableau du document 2 en indiquant les pictogrammes de sécurité et les mentions de danger des différents produits chimiques utilisés pour ce titrage.

Glycine : pas d'étiquetage

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

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

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



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

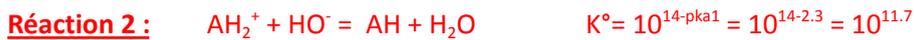
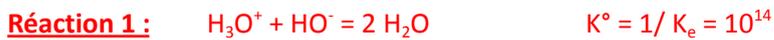
TRU : Total, Rapide et Unique

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 ?

Elle a sa forme acide puisqu'on a ajouté de l'acide chlorhydrique dans le milieu en quantité importante.

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



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  $\text{pH} = f(V_b)$ , où  $V_b$  est le volume de soude ajouté au cours du titrage.

On a un écart de pKa entre les couples  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AH}_2^+/\text{AH}$  inférieur à 4. On aura un seul saut de pH pour doser simultanément les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions  $\text{AH}_2^+$ .

En revanche, l'écart de pKa entre les couples  $\text{AH}_2^+/\text{AH}$  et  $\text{AH}/\text{A}^-$  est supérieur à 4, on a donc un saut de pH pour doser la quantité d'AH présente en solution.

7. Prévoir l'allure de la courbe de titrage conductimétrique du titrage, en vous aidant de la méthode présentée dans la *fiche méthode conductimétrie*. On détaillera 3 segments de courbe :  $V < V_{\text{éq}1}$ ,  $V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$  et  $V > V_{\text{éq}2}$

**Cas  $V < V_{\text{éq}1}$  :**

$[\text{H}_3\text{O}^+] \searrow$  et  $[\text{AH}_2^+] \searrow$ , pas de variation de concentration des autres ions

Donc  $\sigma \searrow$

**Cas  $V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$  :**

$[\text{A}^-] \nearrow$ , pas de variation de concentration des autres ions

Donc  $\sigma \nearrow$

**Cas  $V_{\text{éq}2} < V < V_{\text{éq}2}$  :**

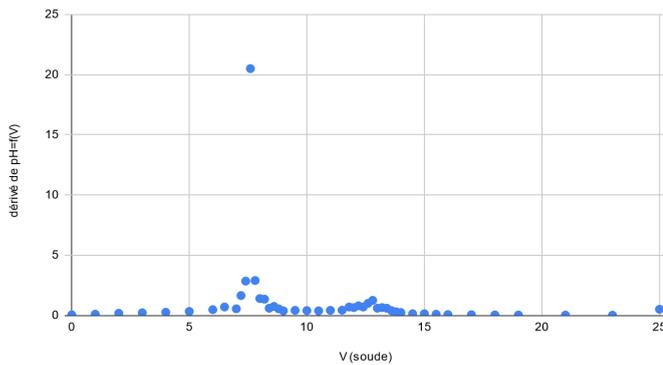
$[\text{HO}^-] \nearrow$ , pas de variation de concentration des autres ions

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

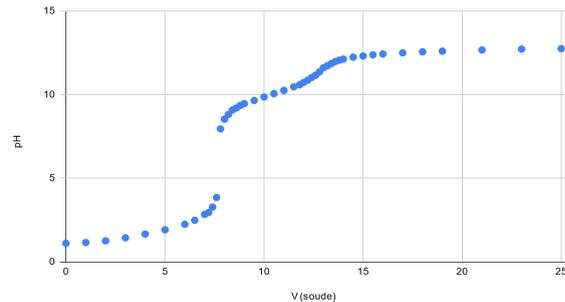
## Travail pratique

- 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  $\text{pH} = f(V_b)$ .

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 de deux acides, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  introduit en excès et les ions  $\text{AH}_2^+$ . On ne connaît pas la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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.

On a :

$n_{\text{glycine}} = n_{\text{HO}^-}$  versé pour passer de la première à la deuxième équivalence

$$C_0 V_0 = C_b (V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})$$

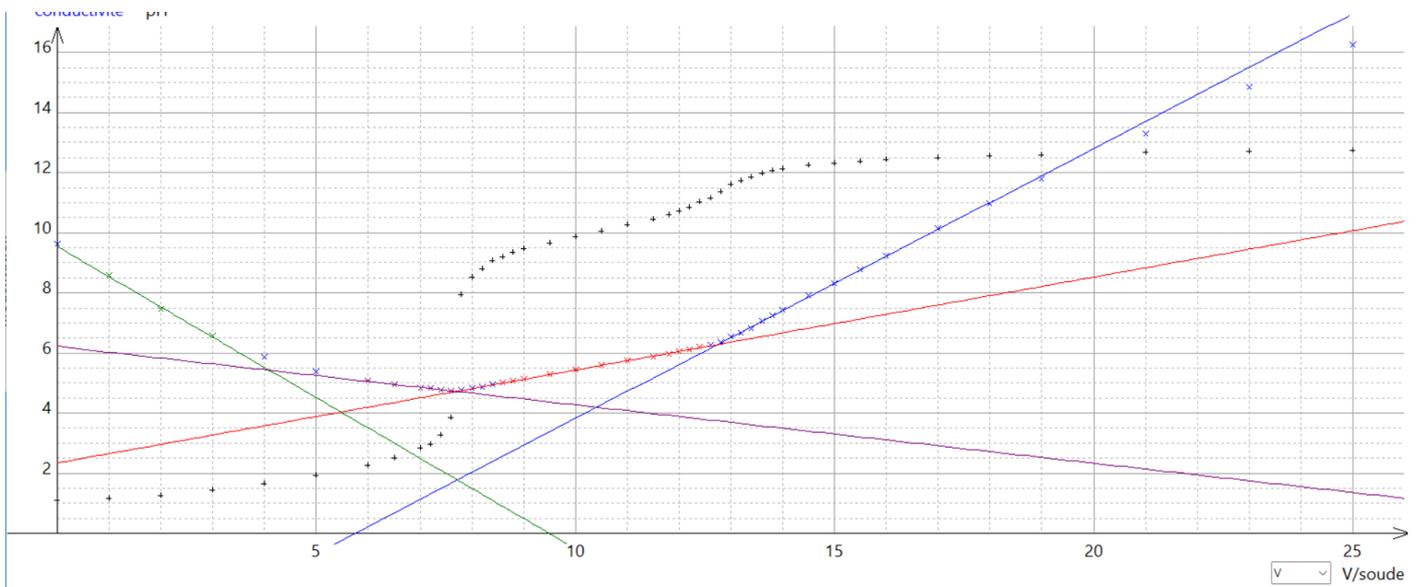
$$C_0 = \frac{C_b (V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})}{V_0} = \frac{1 * (12.7 - 7.7) * 10^{-3}}{50 * 10^{-3}} = 10^{-1} \text{ mol/L}$$

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

Pour le titrage d'un acide faible par une base forte, le  $\text{pKa}$  se retrouve dans le domaine d'HENDERSON. On peut lire le  $\text{pKa}$  à la demi-équivalence.

- Cette règle ne s'applique pas ici pour le titrage de l'acide faible  $\text{AH}_2^+$ , car ce titrage s'effectue en même temps que celui de  $\text{H}_3\text{O}^+$
- En revanche, cette règle s'applique pour le titrage de l'acide faible  $\text{AH}$ , on peut voir la demi-équivalence, donc à  $(V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1}) / 2$  que le pH correspond au  $\text{pKa}_2$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ .

- Recommencer le titrage précédent en réalisant cette fois un titrage conductimétrique.
- Tracer les courbes  $\text{pH} = f(V_b)$  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 que l'on a. Celle du titrage d'  $\text{H}_3\text{O}^+$  (avec sa pente plus négative) est bien avant celle du titrage d' $\text{AH}_2^+$  (avec une pente moins négative car  $\lambda_{\text{AH}_2^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ). Le titrage n'est pas bien séparé puisqu'on voit que proche de l'équivalence théorique pour  $\text{H}_3\text{O}^+$ , on a déjà eu une rupture de pente.

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

La méthode conductimétrique nous a permis de connaître le volume équivalent théorique à partir duquel l'ensemble des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  auraient été consommés si la différence de  $\text{pKa}$  avec le couple  $\text{AH}_2^+/\text{AH}$  avait été supérieure à 4. On note  $V_{\text{équivalent théorique}}$  ce volume.

On voit alors qu'on est très proche du  $\text{pKa}_1$  à  $(V_{\text{eq1}} - V_{\text{équivalent théorique}}) / 2$ .

On peut donc retrouver sur la courbe les deux  $\text{pKa}$  de la glycine.

☐ A 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.

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

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

$$V = \frac{m_{\text{glycine}}}{C_{\text{glycine}} \cdot M} = \frac{4.5}{0.1 \cdot 75.1} = 6.0 \cdot 10^{-1} \text{ L}$$

(Ajuster en fonction du nombre de chiffre significatif que l'on a avec l'incertitude de type a, au maximum 2 chiffres significatifs puisque qu'on serait limité par les 2 nombres de chiffres significatifs de la masse de la glycine)

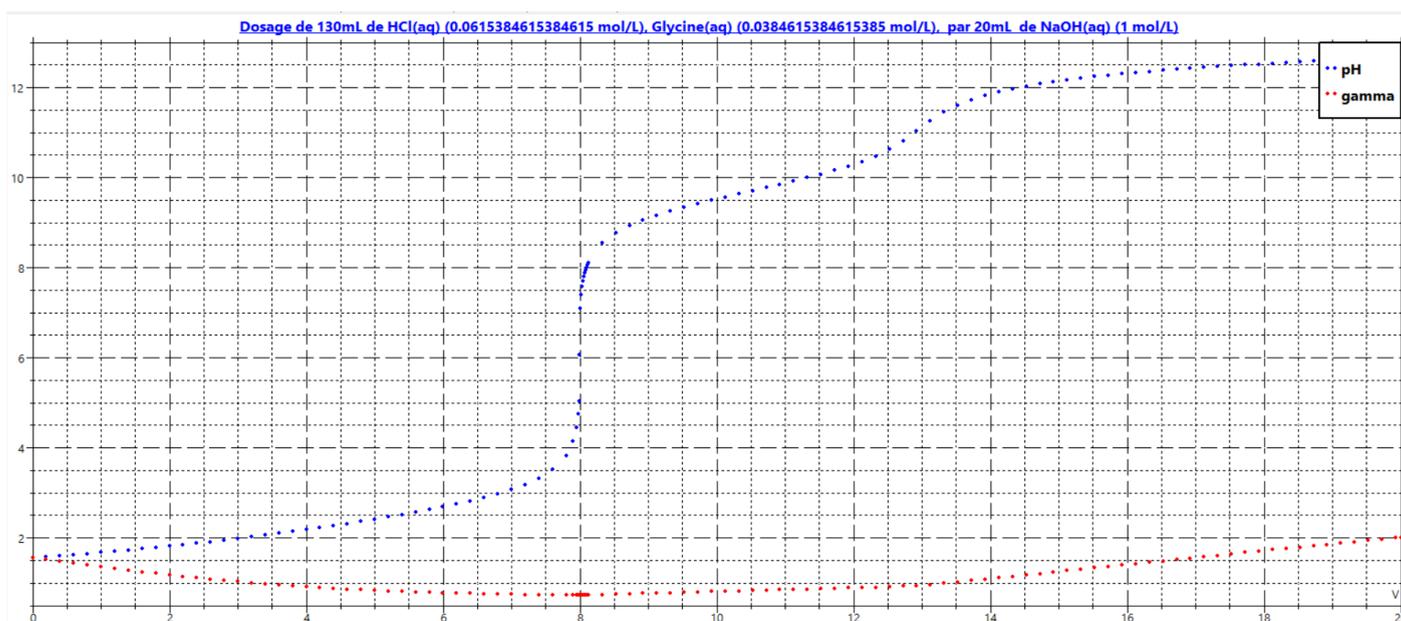
Il faudrait donc boire 0,6 L par jour.

**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.



☐ A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme présentant la démarche suivie pour le titrage de la glycine, répondant aux questions posées dans le sujet, exploitant vos résultats et répondant à la problématique posée. Pour cela, aidez-vous de la liste ci-dessous de points à aborder lors de la rédaction du 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