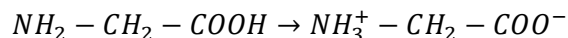


Réactions acide-base dans des solvants dissociants

Le glycolle (ou glycine) est l'acide aminé le plus simple. Sa formule est $NH_2 - CH_2 - COOH$. Cette espèce particulière possède à la fois une fonction acide ($-COOH$) et une fonction basique ($-NH_2$). Dans un solvant dissociant, il est donc possible d'envisager que le glycolle se trouve sous la forme d'un zwitterion (ou ion dipolaire) obtenu par transfert intramoléculaire d'un proton :



Le but de cet exercice est de prouver sous quelle forme le glycolle se trouve en solution.

Pour cela on réalise des dosages acide-base dans trois solvants de différentes constantes électriques (des mélanges eau-éthanol avec des proportions différentes) et on détermine les valeurs des pK_a dans les différents solvants à partir de la courbe de dosage.

Les mélanges eau-éthanol sont les suivants :

Mélange n°	1	2	3
% en poids d'alcool ¹	0	40	70
Volume d'alcool dans 100 mL de mélange	0	46	75
Permittivité relative (ϵ_r)	78,5	53,6	37,8

¹ Pour des raisons de solubilité, on ne peut dépasser 70 % en poids d'éthanol.

Parallèlement à l'étude avec le glycolle, on réalise les mêmes expériences avec l'acide acétique, un acide faible bien connu, pour avoir une référence.

Les pK_a mesurés sont donnés dans le tableau suivant :

Mélange n°	1	2	3
pK_a acide acétique	4,75	5,78	7,34
pK_a glycolle	9,70	9,70	9,70

- 1) Rappeler comme fait-on pour déterminer le pK_a à partir d'une courbe de dosage.
- 2) Décrire l'évolution du pK_a de l'acide acétique et du glycolle.
- 3) Expliquer par un raisonnement général les observations précédentes.
- 4) Conclure quant à la forme du glycolle en solution dans un solvant dissociant.
- 5) Porter sur un graphique la variation de ces pK_a en fonction de $1/\epsilon_r$.
- 6) En déduire une valeur approchée de la constante k déduite de la formule de Denison, Ramsey et Gilkerson :

$$pK_a = pK_0 + 0,43 \times \frac{N \times e_l^2}{RT} \times \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \times \frac{1}{\varepsilon} = pK_0 + k \times \frac{1}{\varepsilon}$$

où N est le nombre d'Avogadro, e_l la charge de l'électron, R la constante des gaz parfaits, T la température, z_1 et z_2 les valeurs absolues des charges de signe contraire des ions, r_1 et r_2 les rayons des ions solvatés, ε la constante diélectrique et pK_0 une constante.

Corrigé :

1) Il s'agit du pH à la demi-équivalence. En effet, pendant le dosage, on a la forme acide en équilibre avec la base conjuguée. Le pH est égal à $pK_a + \log(C_b/C_a)$ avec C_b la concentration de la forme basique et C_a la concentration de la forme acide. A la demi-équivalence, $C_b = C_a$ et $pK_a = pH$.

2) Le pK_a du glycolle reste constant, tandis que celui de l'acide acétique augmente lorsque la constante diélectrique diminue. Le pK_a varie inversement du K_a . Autrement dit, la dissociation de l'acide acétique est la plus importante dans le solvant le plus dissociant. Le solvant n'a pas d'influence sur la dissociation du glycolle.

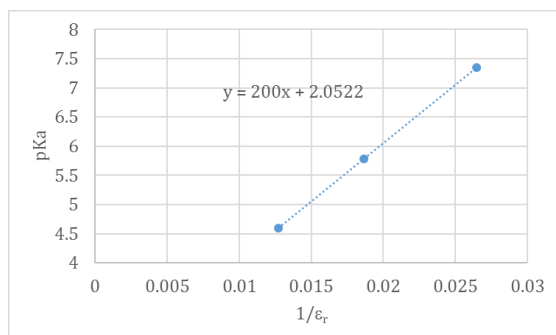
3) Pour un couple du type HA/A^- , comme par exemple le couple CH_3COOH/CH_3COO^- , on a : $HA + S = A^- + HS^+$, avec S le solvant.

Il y a attraction électrostatique entre A^- et HS^+ , donc la constante diélectrique du solvant a une influence sur la dissociation de l'acide.

Pour un couple HB^+/B , on a $HB^+ + S = B + HS^+$. Il n'y a pas d'interaction électrostatique entre B qui est non chargé et HS^+ et la constante diélectrique n'a pas d'influence sur la dissociation de l'acide.

4) Le glycolle se trouve probablement sous la forme d'un zwitterion, $NH_3^+ - CH_2 - COO^-$, et la réaction de dosage serait $NH_3^+ - CH_2 - COO^- + HO^- \rightarrow NH_2 - CH_2 - COO^- + H_2O$.

5) Graphique :



6) On a une pente de 200, mais on a tracé en fonction de la permittivité relative et c'est la constante diélectrique qui intervient dans la relation théorique.

On a $k = 200 \times \varepsilon_0 = 200 \times 8,85418782 \times 10^{-12} = 1,77 \times 10^{-9} \text{ F.m}^{-1}$ avec ε_0 la constante diélectrique du vide.