

Point isoélectrique de l'acide animo2-éthanoïque (glycine)

par S. BEAUFILS

Professeur certifié, Lycée St Exupéry, 13010 Marseille

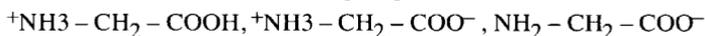
et P. BEAUFILS - B. DESPERRIER

Professeurs Agrégés de Physique Appliquée

L.T.E. J. Perrin, 13015 Marseille

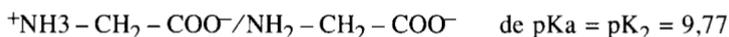
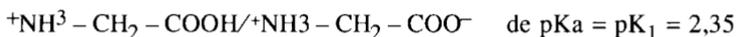
Étude théorique

L'acide animo2-éthanoïque, de formule $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, existe en solution sous trois formes ioniques possibles :

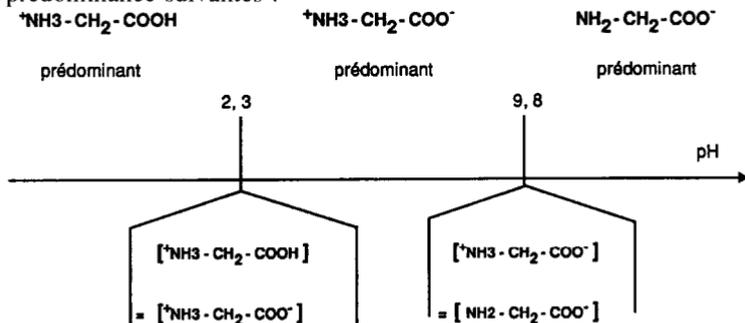


les proportions respectives des 3 formes dépendant du pH du milieu.

Ces 3 ions, dont l'un $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ est dipolaire et de charge globale nulle (on l'appelle amphion ou zwitterion) correspondent à 2 couples acide-base :



Suivant la valeur du pH de la solution, on aura donc les zones de prédominance suivantes :



Pour une valeur quelconque du pH, on aura dans la solution, des ions :

$^+NH_3-CH_2-COO^-$	dont la molarité sera notée z
$NH_2-CH_2-COO^-$	dont la molarité sera notée b
$^+NH_3-CH_2-COOH$	dont la molarité sera notée a
H_3O^+	dont la molarité sera notée h
OH^-	dont la molarité sera notée w

L'électroneutralité de la solution permet d'écrire :

$$[^+NH_3-CH_2-COOH] + [H_3O^+] = [NH_2-CH_2-COO^-] + [OH^-]$$

soit : $a + h = w + b$ (1)

La conservation de la matière permet d'écrire :

$$[^+NH_3-CH_2-COOH] + [NH_2-CH_2-COO^-] + [^+NH_3-CH_2-COO^-] = a_0$$

(a_0 étant la molarité initiale de l'acide aminé)

soit : $a + b + z = a_0$ (2)

Introduisons les constantes d'acidité K_1 et K_2 correspondant aux 2 acidités mentionnées précédemment :

$$K_2 = \frac{hb}{z} \quad (3)$$

$$K_1 = \frac{hz}{a} \quad (4)$$

Calculons z, a et b en fonction de h, K_1 et K_2 :

(2)
$$a_0 = a \left(1 + \frac{z}{a} + \frac{b}{a} \right)$$

(3) et (4)
$$a_0 = a \left(1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2} \right)$$

$$a = \frac{a_0 h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}$$

soit :

$$z = \frac{K_1 a_0 h}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}$$

$$b = \frac{K_1 K_2 a_0}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}$$

Quand la molarité de l'amphion, z , est maximale, $(a + b)$ est minimal et la solution présente alors une conductance minimale car, l'amphion, de charge nulle, n'assure pas la conduction du courant. On est alors au POINT ISOÉLECTRIQUE caractérisé par :

$$\frac{dz}{dh} = 0 = \frac{(h^2 + K_1 h + K_1 K_2) K_1 a_0 - a_0 K_1 h (2h + K_1)}{(h^2 + K_1 h + K_1 K_2)^2}$$

$$\text{soit : } h^2 + K_1 h + K_1 K_2 = h (2h + K_1) \\ = 2h^2 + K_1 h$$

$$\text{d'où : } h^2 = K_1 K_2$$

$$2 \log h = \log K_1 + \log K_2$$

$$\text{pH} = -\log h = (-\log K_1 - \log K_2)/2$$

$$\text{comme : } \text{pK}_1 = -\log K_1 \text{ et } \text{pK}_2 = -\log K_2$$

au point isoélectrique :

$$\mathbf{\text{pH} = \text{pK}_1/2 + \text{pK}_2/2}$$

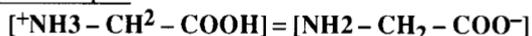
Comme $h^2 = K_1 K_2$, on en déduit $a = b$ car :

$$a = \frac{a_0 h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}$$

et

$$b = \frac{K_1 K_2 a_0}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}$$

au point isoélectrique :



La manipulation consiste à mettre en évidence un minimum de conductance d'une solution d'acide amino-éthanoïque décimolaire pour une certaine valeur du pH de la solution et à vérifier que, pour ce minimum, on a bien :

$$\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2 = (2,35 + 9,77)/2 = 6,06 \approx 6,1$$

On fera varier le pH en acidifiant initialement jusqu'à pH = 1,5 avec de l'acide chlorhydrique, puis en ajoutant progressivement une solution de soude jusqu'à pH = 12. Un pHmètre et un conductimètre permettent de connaître à chaque instant le pH de la solution et sa conductivité.

Remarque : il n'a pas été tenu compte dans ce qui précède de la participation des ions H_3O^+ , OH^- , Na^+ et Cl^- à la conductance de la solution autour du point isoélectrique. Une mesure préalable de conductivité dans une solution analogue, mais sans l'acide amino-éthanoïque a permis de montrer qu'on peut négliger cette participation.

S. BEAUFILS

Mise en œuvre de la manipulation

MATÉRIEL

- 1 pHmètre avec sortie analogique (Schott-Geräte) ;
- 1 Conductimètre avec sortie analogique (Tacussel) ;
- 1 Ordinateur équipé d'une carte CAN/CNA (Carte PMB de la maison des Enseignants de Provence \approx 1 500 F.) ;
- 1 Burette automatique commandée par ordinateur (Metrohm) ;
- Petit matériel de chimie.

LOGICIEL

– Turbo-Pascal 5.0 ;

Mise en œuvre d'instructions simples : gestion de données, graphisme, lecture, écriture de fichiers.

BUT DE LA MANIPULATION

Tracé automatique de la courbe de conductivité d'un acide aminé en fonction du pH de la solution.

MISE AU POINT**1 - Les appareils**

Le pHmètre est un modèle courant à affichage numérique. Il dispose d'une sortie «enregistreur» telle que $V_{(\text{Volts})} = \text{pH}/10$. Il peut donc attaquer directement un convertisseur pleine échelle 2,46 V.

Le conductimètre est un modèle classique à aiguilles. Il dispose d'une sortie enregistreur. On constate que, pour la déviation maximum, cette sortie délivre 5 V. Mais, vue la graduation des échelles, la tension délivrée n'est pas proportionnelle à la conductivité. On est alors obligé de se pencher sur le principe même de l'appareil : mesure de la tension V aux bornes d'un pont diviseur, dont l'une des résistances R_x est l'électrode de mesure, alimenté par une tension constante E :

$$V = \frac{ER_x}{R + R_x} \quad R_x = \frac{VR}{E - V} \quad (1)$$

Deux mesures différentes permettent de déterminer $E = 10 \text{ V}$. et $R = 1\text{k}\Omega$ sur l'une des gammes, les valeurs de R pour les autres gammes étant dans un rapport simple. V est appliquée sur une seconde entrée analogique, divisée par 2 pour s'adapter à la gamme de mesure de la carte. La formule (1) est alors entrée dans le programme, en tenant compte du pont diviseur. On constate alors que le branchement simultané de ces 2 appareils provoque des perturbations dans le fonctionnement du pHmètre. Une seule solution : isoler électriquement le conductimètre lors de la mesure du pH. Il faut disposer pour cela

d'une sortie analogique ou numérique permettant de commuter deux relais coupant la liaison entre conductimètre et convertisseur analogique-numérique. On trouve chez TANDY des petits relais REED (15 F environ) nécessitant 20 mA sous 5 V et qui conviennent parfaitement.

L'automatisation de la manipulation est alors complète. Cependant, et c'est là le but, il est possible d'inhiber certaines fonctions du programme pour amener un élève à réagir et à prendre des initiatives. De même, le logiciel est suffisamment ouvert pour permettre de prendre en compte un appareillage différent.

2 - Le Logiciel (voir annexe)

Il est aussi court que possible et montre bien que la mise au point d'une manipulation automatisée n'est pas affaire de spécialiste.

a - Procédure mesure

Elle se décompose elle-même en plusieurs procédures :

- procédure verse : par l'intermédiaire d'une sortie logique, elle commande la pompe de la burette pendant un temps donné, délivrant un volume donné du produit.
- fonction pH : elle effectue une moyenne sur 100 mesures.
- fonction conductivité : elle commute les relais donnant accès à la mesure de la conductivité avant de mesurer celle-ci.

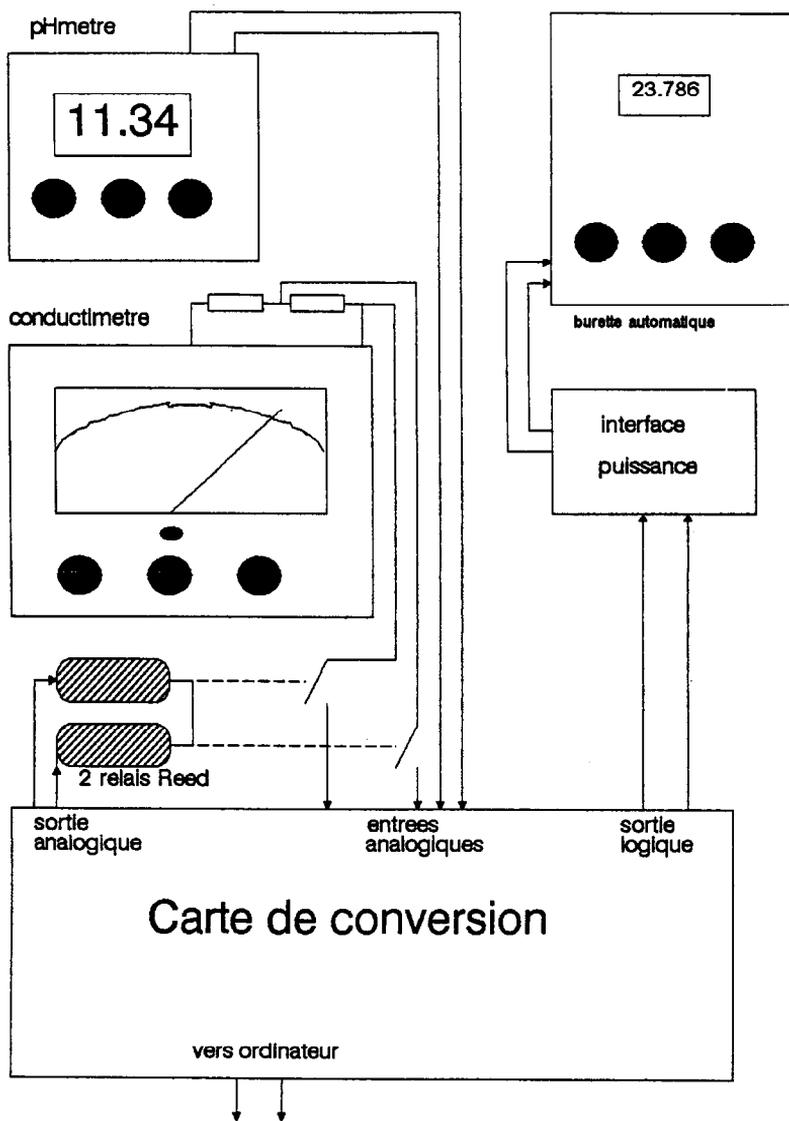
Le corps de la procédure gère l'ensemble de la mesure, tenant compte des échelles choisies et d'une éventuelle modification de celles-ci. Elle trace ensuite la courbe conductivité = F (volume versé).

b - Le reste du programme est classique

Gestion d'un menu, sauvegarde, restitution de données sur disquettes.

P. BEAUFILS et B. DESPERRIER

Annexes



```

program THIERS;

uses crt,graph,ugraph25;

var ch:char;
    nombre_points:integer;
    resultat,volume,phv:tableau_points;
    mem:boolean;

procedure mesure;
var delta_v,delta_pH,delta_T,v,pH_ancien:real;
    n:integer;
    gr_pilote,gr_mode:integer;
    sensibilite:real;
    echelle:char;
    chaine:string;

procedure verse(volume:real);
begin
port[$303]:=1;
delay(round(1000.0*volume+31));
port[$303]:=0;
delay(1000);
end;

function pH:real;
var i,x,y:integer;
begin
port[$300]:=2;
delay(6000);
x:=0;
y:=port[$301];
for i:=1 to 100 do
begin
y:=PORT[$301];
x:=x+y;
end;
pH:=-0.65+(x*10.0*2.48/255.0)/100.0;
end;

function conductivite:real;
var i,x:integer;
    resistance:real;
begin
port[$302]:=255;
port[$300]:=8;
delay(1000);
x:=0;
for i:=1 to 100 do x:=x+port[$301];
x:=x;x:=x-600;
resistance:=sensibilite/(10/(2.0*x*2.48/25500.0)-1);
resistance:=20000.0*resistance/(20000.0-resistance);
conductivite:=1.0/resistance;
port[$302]:=0;
end;

```

```

procedure affiche(courbe:tableau_points;chaine:string);

var n:integer;

begin
recherche_fenetre(courbe,Nombre_points,1,1.5);
auto_grad;

with courbe[0] do deplace(x,y);
for n:=0 to Nombre_points
do with courbe[n] do trace(x,y);
outTextXY(0,15,chaine);
readln;
end;

begin
if mem=false then begin
n:=0;delta_v:=0.1;v:=0;
clrscr;
writeln('quelle sensibilité utilisez vous ?');
readln(sensibilite);
writeln('quelle echelle ?');
readln(echelle);
if upcase(echelle)='A' then sensibilite:=sensibilite*10.0 else
sensibilite:=sensibilite*31.6;
repeat
writeln('mesure n° ',n);
verse(delta_v);
pH_ancien:=pH;
with resultat[n] do begin
x:=pH_ancien;writeln('pH= ',x:4:2);
y:=conductivite;writeln('conductivite= ',y:9, ' S. ');
end;
v:=v+delta_v;
with volume[n] do begin
x:=v;
y:=resultat[n].y;
end;
with phv[n] do begin
x:=volume[n].x;
y:=resultat[n].x;
end;
n:=n+1;
writeln('volume versé= ',v:4:2, 'ml');
if n >=1 then delta_pH:=resultat[n].x-resultat[n-1].x;
(if delta_pH > 0.2 then delta_v:=0.1;
if delta_pH < 0.2 then delta_v:=0.5;
writeln;
writeln('O pour changer de sensibilité ');
if keypressed then ch:=readkey;
if upcase(ch)='O' then begin
writeln('changement de sensibilité');
readln(sensibilite);
writeln('quelle echelle ?');
readln(echelle);
if upcase(echelle)='A' then sensibilite:=sensibilite*10.0 else
sensibilite:=sensibilite*31.6;
end;
end;

```

```

    if upcase(ch) = 'R' then begin
      writeln('remplissez la burette et appuyez sur une touche');
      ch:=readkey;
      end;
    if upcase(ch)='F' then resultat[n-1].x:=12.1;
      ch:= ' ';
      until (resultat[n-1].x > 12.0);
      nombre_points:=n-1;
      end;
  gr_pilote:=detect;
  (initgraph(EGA,3, ''));
  setviewport(0,0,getMaxX,3,getMaxY,true);
  chaine:=' conduct (pH) ' ;
  affiche(resultat,chaine);
  setviewport(getMaxX div 3,0,(2*getMaxX) div 3,getMaxY,true);
  chaine:=' conduct (v) ' ;
  affiche(volume,chaine);
  setviewport((2*getMaxX) div 3,0,getMaxX,getMaxY,true);
  chaine:=' pH(v) ' ;
  affiche(phv,chaine);
  restorecrtmode;
end;

procedure ecriture_disque;
var fichier:file of real;
    nom:string;
    n:real;
    i:integer;
begin
  restorecrtmode;
  writeln('sous quel nom ?');
  readln(nom);
  assign(fichier,nom);
  rewrite(fichier);
  n:=1.0*nombre_points;
  write(fichier,n);
  for i:=0 to nombre_points do with resultat[i] do write(fichier,x,y);
  for i:=0 to nombre_points do with volume[i] do write(fichier,x,y);
  for i:=0 to nombre_points do with phv[i] do write(fichier,x,y);
  close(fichier);
end;

```

Remarque : l'unité UGRAPH, citée dans le programme, a été mise au point par Monsieur Deluzurieux, professeur de Physique Appliquée à Salon (13). Elle permet le dessin automatique des courbes. Elle est disponible auprès de son auteur.

```

procedure lire_disque;

var fichier:file of real;
    nom:string;
    n:real;
    i:integer;
begin
  restorecrtmode;
  writeln('sous quel nom ?');
  readln(nom);
  assign(fichier,nom);
  reset(fichier);
  read(fichier,n);
  nombre_points:=round(n);
  for i:=0 to nombre_points do with resultat[i] do read(fichier,x,y);
  for i:=0 to nombre_points do with volume[i] do read(fichier,x,y);
  for i:=0 to nombre_points do with phv[i] do read(fichier,x,y);
  close(fichier);
  mem:=true;
  mesure;
  mem:=false;
end;

procedure menu;

begin
  port[$300]:=4;(choix voie 1)
  restorecrtmode;
  clrscr;
  gotoxy(20,5);writeln('MENU');

  gotoxy(10,10);writeln('A: lire un fichier sur disque');
  gotoxy(10,12);writeln('B: réaliser une expérience');
  gotoxy(10,14);writeln('C: sauvegarder vos mesures sur disque');
  gotoxy(10,16);writeln('D: finir le programme');
  gotoxy(10,22);writeln('TAPEZ VOTRE CHOIX');
end;

begin
  mem:=false;
  port[$302]:=0;
  port[$303]:=0;
  repeat
  menu;
  repeat
  ch:=readkey;
  until upcase(ch) in ['A'..'D'];
  case upcase(ch) of
    'A': lire_disque;
    'B': mesure;
    'C': ecrire_disque;
  end;
  until upcase(ch)='D';
end.

```

