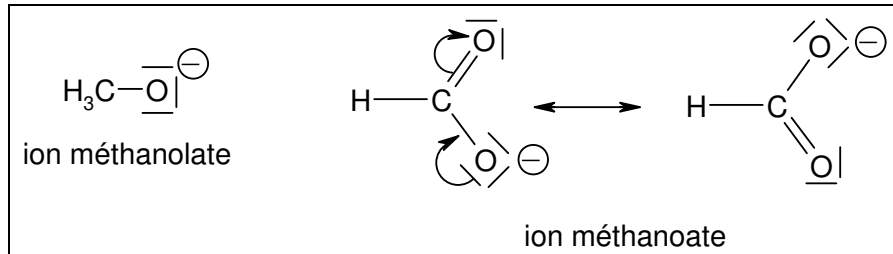


Corrigé problème 1

PRÉPARATION D'UNE SOLUTION DE GLYCINATE

Première partie

1) Structures de Lewis :



L'ion méthanoate présente deux formes mésomères parfaitement équivalentes, ce qui signifie que la **charge négative est délocalisée** sur les deux atomes d'oxygène. Dans l'hybride de résonance (ion réel), chaque atome d'oxygène porte une demi-charge négative, et a par conséquent moins d'affinité pour les protons que l'oxygène de l'ion méthanolate :

L'ion méthanoate est donc une base plus faible que l'ion méthanolate.

On dit que l'ion méthanoate est stabilisé par mésomérie.

2) Par définition, une base forte dans l'eau est une base plus forte que l'ion hydroxyde, donc $pK_a(\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-) > pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$, soit, à 25°C :

$$pK_a(\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-) > 14$$

Les forces de la base HO^- et de l'ion méthanolate CH_3O^- sont très proches : $pK_a(\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-) \approx 15$.

3) La dissolution du sel est totale : $\text{CH}_3\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \text{Na}^+$. Mais comme l'ion CH_3O^- est une **base forte**, sa réaction sur l'eau est considérée également comme totale : $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}^-$. Finalement, la dissolution d'une concentration apportée $C = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CH_3ONa **revient donc à apporter une concentration $C = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions HO^-** (et autant d'ions Na^+ et de méthanol CH_3OH qui ne jouent pas de rôle acido-basique).

Par conséquent, on trouve $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_e}{C} = 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant C (**l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable** pour créer HO^- par rapport à ce qu'on apporte), ce qui valide le résultat et donc :

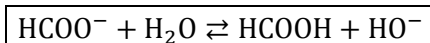
$$\text{pH} = 12,5$$

Comme les ions CH_3O^- sont intégralement convertis en ions HO^- lors de la dissolution, cela revient donc exactement au même d'apporter les ions HO^- directement par de l'hydroxyde de sodium ! On trouverait donc exactement le même pH de 12,5.

Toutes les bases fortes ($pK_a > 14$) étant intégralement converties en ions HO^- lors de leur mise en solution, elles conduiront toutes au même pH pour une même concentration apportée :

Cet effet est appelé l'effet de nivellement des bases fortes par l'eau.

4) La dissolution du sel (solide ionique) est rigoureusement totale : $\text{HCOONa} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$. Cette fois, l'ion méthanoate est une base faible ; il réagit donc sur l'eau de manière équilibrée :



La constante d'équilibre a pour expression à l'équilibre, en assimilant activité et concentration pour les solutés :

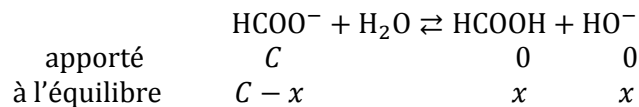
$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{HO}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{HO}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

D'où :

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,8}} = 10^{-10,2}$$

Pour calculer les concentrations à l'équilibre, on fait un bilan de matière (en concentrations) de la réaction précédente :



Comme $K_b \ll 1$, on peut faire l'hypothèse que $x \ll C$ (hypothèse classique des bases faibles), c'est-à-dire qu'à l'équilibre $[\text{HCOO}^-] \approx C$.

On pose alors la loi de l'équilibre chimique :

$$K_b = \frac{x^2}{C}$$

dont on tire : $x = \sqrt{K_b C} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On trouve bien, $x \ll C$, **l'hypothèse est validée.**

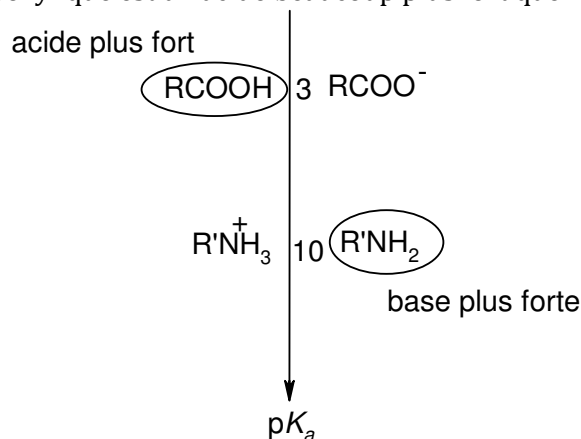
Conclusion :

$$\begin{aligned} [\text{HCOO}^-] &= [\text{Na}^+] = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HCOOH}] &= 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] &= 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ d'où } \mathbf{pH = 8,1} \end{aligned}$$

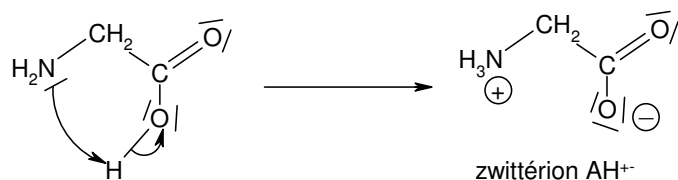
On a bien, de plus : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HCOOH}] = [\text{HO}^-] = x$, ce qui vérifie que l'autoprotolyse de l'eau était bien négligeable pour créer HO^- , autrement dit que la **réaction prépondérante** était bien la réaction de la base faible sur l'eau que l'on a considérée.

Deuxième partie

5) La fonction acide carboxylique est un acide beaucoup plus fort que l'ammonium :

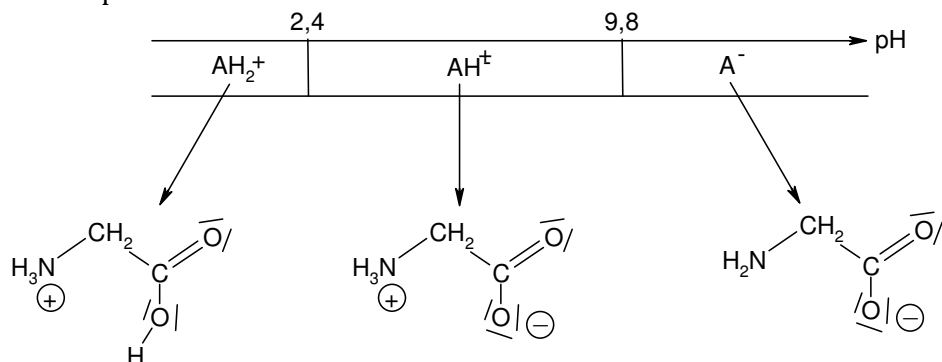


Par conséquent, l'acide carboxylique doit céder un proton à l'amine de manière quasi-totale et intramoléculaire :



On obtient une espèce neutre, mais possédant une partie cationique (ion ammonium) et une partie anionique (ion carboxylate) : c'est un zwitterion.

6) Diagramme de prédominance :



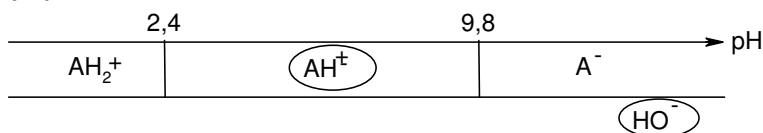
7) Concentration apportée de glycine :

$$C_{AH^\pm} = \frac{m}{V_1 + V_2} = 0,0121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

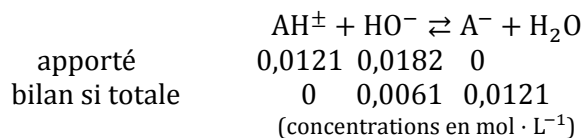
Concentration apportée d'ions hydroxyde :

$$C_{HO^-} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0182 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

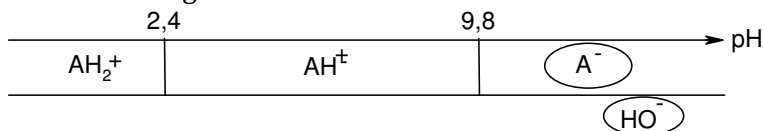
8) La concentration apportée d'ions HO^- est telle que $pH_{apporté} = 12,3...$ On voit donc que AH^\pm ne peut rester prédominant :



On prévoit donc une réaction quasi-totale entre ces deux espèces apportées. On va considérer cette réaction comme totale afin d'obtenir un système équivalent, plus proche de l'état d'équilibre recherché :



Après ce bilan, on obtient un mélange d'ions HO^- et d'ions A^- :



Un tel système est stable : A^- prédomine bien en pH très élevé imposé par l'ion HO^- .

Le système doit donc rester quasiment inchangé ; à l'équilibre, on prévoit donc :

$$[HO^-] = 0,0061 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [A^-] = 0,0121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ceci est valide si tous les équilibres que l'on pourrait écrire pour créer les espèces minoritaires sont négligeables. Il faut donc calculer les concentrations des espèces minoritaires et vérifier qu'elles sont négligeables :

$$\text{De } [HO^-] = 0,0061 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ on tire } [H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,0061 : \text{valide}$$

On utilise alors les pK_a pour trouver :

$[AH^\pm] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{K_2} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,0061$: **valide** (tout au plus on pourrait douter d'une unité sur le chiffre des 10^{-4} dans les concentrations de HO^- et A^- mais c'est un détail...)

$[AH_2^+] = \frac{[H_3O^+][AH^\pm]}{K_1} = 5,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,0061$: **valide**.

Conclusion :

$[AH_2^+] = 5,2 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[AH^\pm] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[A^-] = 0,0121 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[HO^-] = 0,0061 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[H_3O^+] = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc **pH = 11,8** ; $[Na^+] = 0,0182 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

9) L'essentiel de la glycine qui n'est pas sous forme de glycinate A^- est sous forme du zwitterion AH^\pm . Sa concentration $[AH^\pm] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ représente $\frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{0,0121} \times 100 = 1,1\%$ de la concentration totale de glycine.

On peut donc considérer que toute la glycine est sous forme de glycinate à 1,1% près.