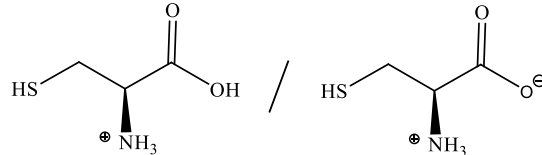


**Exercice 6 : Titrage de la L-cystéine XPC2020**

6.1. La plus petite valeur du pKa doit être associée à la forme la plus acide, c'est-à-dire aux formes représentées dans la figure 2.

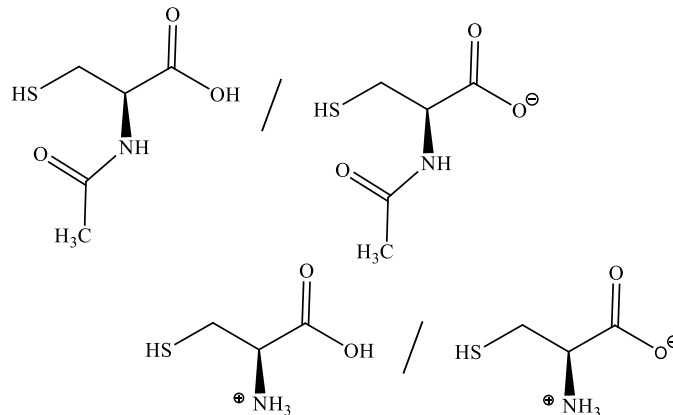
En solution aqueuse, la forme protonée de L-cystéine présente 3 sites acides auxquels on peut associer les couples du type  $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2$  et  $-\text{SH} / \text{S}^-$ .

pKa = 1,9 est associé au couple  $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ , soit



En solution aqueuse, la forme acétylée de L-cystéine présente 2 sites acides auxquels on peut associer les couples du type  $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$  et  $-\text{SH} / \text{S}^-$ .

pKa = 3,2 est associé au couple  $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ , soit



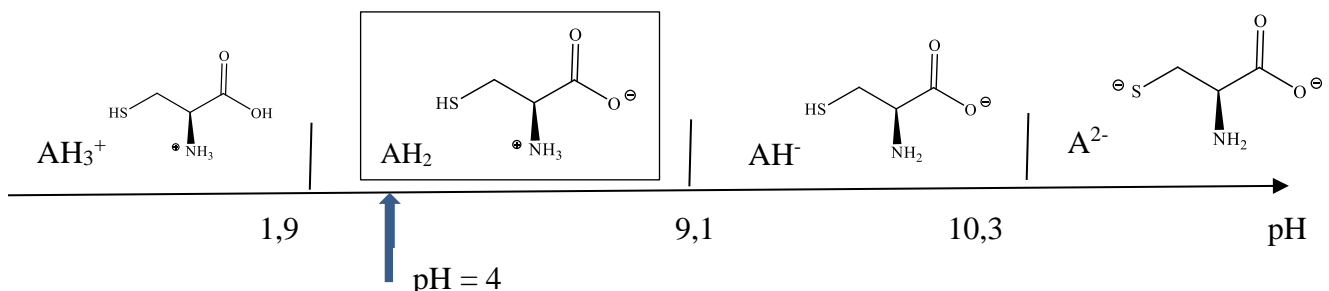
6.2. Pour un couple  $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$  d'un acide carboxylique, le pKa est de l'ordre de 5.

On constate donc pour les deux formes de la cystéine une augmentation du caractère acide ; ce qui peut être interprété par une augmentation de la polarité de la liaison O-H due aux effets inductifs attracteurs de l'azote et/ou une meilleure stabilité de la base conjuguée, stabilité liée à la solvation.

3. L'effet inductif étant plus important pour  $-\text{NH}_3^+$  que pour  $-\text{NH}$ , on retrouve une acidité plus forte pour la forme protonée.

Le groupe ionique  $\text{NH}_3^+$  facilite aussi la solvation, d'où une base conjuguée plus stable pour le cas a.

4. Le diagramme de prédominance des espèces pour la L-cystéine est le suivant :



On en déduit la forme prédominante à pH = 4, encadrée ci-dessus.

5. Initialement la solution s'identifie à une solution d'acide  $\text{AH}_3^+$  de  $\text{pKa} = 1,9$ , c'est-à-dire un acide faible plutôt fort, acide faible pour lequel l'avancement de la réaction de solvolysse acide ne peut pas être négligée. Cette caractéristique est à l'origine de la première partie de la courbe ne présentant pas de point d'inflexion.

On observe sur cette courbe un seul saut de pH autour d'un volume de 2 mL.

■ Pour  $V = 2 \text{ mL}$ , on lit  $\text{pH} \approx 5,5$ , valeur se trouvant dans le domaine de prédominance de  $\text{AH}_2$ .

On en déduit que pour  $0 < V < 2 \text{ mL}$ , il ne se produit que la réaction :  $\text{AH}_3^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

En d'autres termes pour  $0 < V < 2 \text{ mL}$ , on dose la première acidité.

La relation à l'équivalence s'écrit alors  $n(\text{HO}^-)_{\text{ve}} = n(\text{AH}_3^+)$

Soit  $1,0 \cdot 10^{-1} V_e = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 20$  : on retrouve bien  $V_e = 2 \text{ mL}$

■ Pour  $V > 2 \text{ mL}$ , il n'apparaît pas vraiment d'autre saut de pH. Néanmoins on observe une courbe croissante et pas une courbe pratiquement horizontale, signe que le dosage est terminé.

On peut considérer que cette partie horizontale est bien présente pour  $V > 8 \text{ mL}$ , on note par ailleurs que dans cette zone  $\text{pH} \approx 11,5 - 12$ , valeur attribuable à la solution titrante de soude, ce qui confirme la fin du dosage.

Par ailleurs on est dans le domaine de prédominance de la forme la plus basique  $\text{A}^{2-}$  :

Pour  $2 < V < 8 \text{ mL}$ , se produisent les deux réactions



Leurs constantes d'équilibre vérifient  $K^\circ = 10^{14-9,1} = 10^{4,9}$  et  $K^\circ = 10^{14-10,3} = 10^{3,7}$

Il est probable qu'elles se produisent simultanément.

La fin de ces réactions correspond à un volume  $V_f = 6 \text{ mL}$ .

En conclusion, on peut distinguer 3 phases :

**1ère phase : dosage de la première acidité selon  $\text{AH}_3^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O}$**

**2ème phase : dosage simultané des 2 dernières acidités selon**



**3ème phase ; excès de  $\text{HO}^-$**

6. La conductivité de la solution s'exprime selon  $\sigma = \sum \lambda_i^\circ [\text{Ai}]$ , la somme portant sur les ions.

Ou  $V_{\text{tot}} \sigma = \sum \lambda_i^\circ n(\text{Ai})$

Au cours de la première phase ; les ions  $\text{AH}_3^+$  disparaissent et des ions  $\text{Na}^+$  sont apportés, soit

$$V_{\text{tot}} \sigma_1 = \lambda_{\text{AH}_3^\circ} (C V_0 - C_b V) + \lambda_{\text{Na}^\circ} (C_b V) = \text{cte} + C_b V (\lambda_{\text{Na}^\circ} - \lambda_{\text{AH}_3^\circ})$$

Au cours de la deuxième phase ; globalement les ions  $\text{A}^{2-}$  se forment et les ions  $\text{Na}^+$  sont toujours apportés :

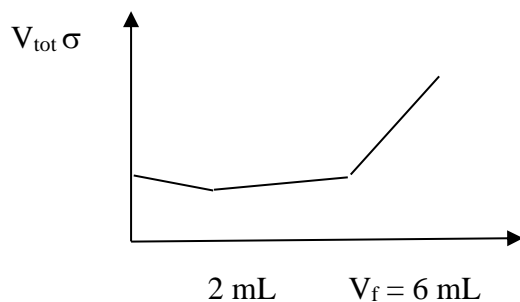
$$V_{\text{tot}} \sigma_2 = \text{cte} + C_b V (\lambda_{\text{Na}^\circ} + \lambda_{\text{A}^{2-}^\circ})$$

Au cours de la troisième phase, on a accumulation des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  :

$$V_{\text{tot}} \sigma_3 = \lambda_{\text{Na}^\circ} C_b V + \lambda_{\text{HO}^\circ} C_b (V - V_f) = \text{cte} + C_b V (\lambda_{\text{Na}^\circ} + \lambda_{\text{HO}^\circ})$$

D'autre part les conductivités molaires ioniques sont du même ordre de grandeur pour tous les ions excepté pour  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Ainsi, la conductivité de la solution présentera une variation notable pour  $V > V_f$ , on peut proposer l'allure



7. Les deux méthodes de suivi permettent de déterminer la concentration du L-cysténium de façon assez précise.

La pH-métrie met bien en évidence le titrage de la 1<sup>ère</sup> acidité.

La conductimétrie met bien en évidence la fin du dosage, c'est-à-dire le dosage des 3 acidités.