L'acide glycolique

Bac S 2017 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1 Partie A. Justifier le nom officiel de l'acide glycolique : acide hydroxyéthanoïque.

La formule de l'acide glycolique est $HO-CH_2-COOH$.

- « éthan » : la chaîne carbonée compte deux atomes de carbone ;
- « acide …oïque » : le groupe carboxyle $-COOH$ (famille des acides carboxyliques) est porté par le carbone n° 1 ;
- « hydroxy » : le groupe hydroxyle $-OH$ est porté par l'autre carbone, le n° 2.

Chaîne à 2 carbones, groupe carboxyle et groupe hydroxyle : acide hydroxyéthanoïque.

COMPRENDRE
Le groupe carboxyle est prioritaire : il donne la terminaison du nom. Le groupe hydroxyle passe alors en préfixe « hydroxy ». Avec deux carbones seulement, sa position (2) est sous-entendue.

2 Partie A. L'acide glycolique possède-t-il des stéréoisomères de configuration ? Justifier.

Dans $HO-CH_2-COOH$:

- le carbone du groupe CH_2 porte deux atomes d'hydrogène identiques, et celui du groupe carboxyle n'a que trois voisins : aucun carbone n'est asymétrique, il n'y a pas d'énantiomères ;
- la molécule ne contient pas de double liaison $C=C$: il n'y a pas d'isomérie Z/E.

L'acide glycolique ne possède aucun stéréoisomère de configuration.

COMPRENDRE
Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes tous différents. La stéréoisomérie de configuration faisait partie du programme de Terminale S ; elle n'est plus au programme actuel de spécialité.

3.1 Partie A. Quelle est la couleur de l'éluant ?

Données utiles pH de l'éluant : 2 ; bleu de bromophénol : jaune (forme acide), bleu (forme basique), zone de virage 3,0 – 4,6

L'éluant a un pH égal à 2, inférieur à 3,0, la borne basse de la zone de virage : le bleu de bromophénol s'y trouve sous sa forme acide, jaune. Le butan-1-ol et la solution d'acide éthanoïque sont incolores.

L'éluant est jaune.

3.2 Partie A. Expliquer les couleurs des taches observées sur le chromatogramme après séchage et interpréter le chromatogramme.

Couleurs. Au séchage, l'acide éthanoïque s'évapore : la plaque n'est plus acide, son pH dépasse 4,6 et l'indicateur, sous sa forme basique, colore le fond en bleu. Là où une espèce acide s'est arrêtée, le pH reste localement inférieur à 3,0 : l'indicateur y garde sa forme acide, jaune. Chaque tache jaune repère donc un acide.

Interprétation. Le dépôt 1 (vesou) donne plusieurs taches : le vesou est un mélange de plusieurs acides. Le dépôt 2 (acide glycolique pur) donne une seule tache. L'une des taches du vesou a migré à la même hauteur que celle de l'acide glycolique pur.

Le vesou contient plusieurs acides, dont l'acide glycolique.

MÉTHODE
Lire un chromatogramme : lecture verticale, une tache par espèce (une seule tache : corps pur) ; lecture horizontale, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce.

4 Partie A. Quelle masse de vesou serait nécessaire pour obtenir 100 mL d'acide glycolique pur, si sa teneur en masse est de 0,1 % ?

Données utiles $\rho = 1{,}49\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $V = 100\ \text{mL} = 100\ \text{cm}^3$; teneur massique : 0,1 %

Masse d'acide glycolique à obtenir : $m_{AH} = \rho \times V = 1{,}49 \times 100 = 149\ \text{g}$.

Cette masse représente 0,1 % de la masse m de vesou (matière organique extraite) :

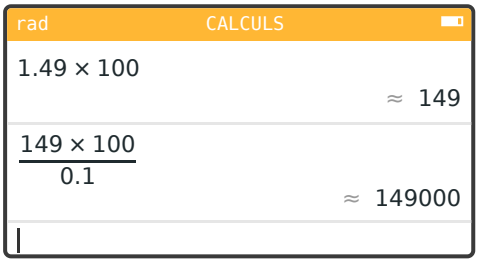
$$m = \frac{m_{AH}}{0{,}1\ \%} = \frac{149 \times 100}{0{,}1} = 1{,}49 \times 10^5\ \text{g}$$

$m \approx 1{,}5 \times 10^2\ \text{kg}$: il faut de l'ordre de 150 kg de vesou.

PIÈGE
Multiplier par 0,1 au lieu de diviser par 0,001 : la masse de vesou est mille fois plus grande que celle de l'acide, pas plus petite.

COMPRENDRE
La teneur « 0,1 % » ne porte qu'un chiffre significatif : en toute rigueur le résultat est 1×10^2 kg. Seul l'ordre de grandeur compte ici, une centaine de kilogrammes de vesou pour un dixième de litre d'acide.

À LA CALCULATRICE



5 Partie A. Avancer deux arguments pour justifier que le spectre infrarouge du produit obtenu peut correspondre à l'acide glycolique.

Données utiles table IR : $\text{O}-\text{H}$ alcool 3200 – 3400 ; $\text{O}-\text{H}$ acide carboxylique 2500 – 3200 ; $\text{C}=\text{O}$ acide carboxylique 1680 – 1710 (en cm^{-1})

L'acide glycolique $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ porte un groupe hydroxyle (alcool) et un groupe carboxyle.

- Le spectre présente une bande forte et fine vers $1700\ \text{cm}^{-1}$: elle correspond à la liaison $\text{C}=\text{O}$ d'un acide carboxylique.
- Il présente une bande large et intense entre 2500 et $3400\ \text{cm}^{-1}$, dont le minimum se situe vers $3300\ \text{cm}^{-1}$: elle regroupe la liaison $\text{O}-\text{H}$ de l'alcool (3200 – 3400) et la liaison $\text{O}-\text{H}$ de l'acide carboxylique (2500 – 3200).

Les bandes $\text{C}=\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}$ (alcool et acide) sont présentes : le spectre est compatible avec l'acide glycolique.

PIÈGE
L'échelle horizontale change à $2000\ \text{cm}^{-1}$: les graduations sont plus serrées à gauche. La bande $\text{C}=\text{O}$ se lit entre 2000 et 1500, pas au milieu du spectre.

COMPRENDRE
Le spectre ne prouve pas la formule : il montre seulement que les liaisons attendues sont là. D'où la formulation « peut correspondre ».

1 Partie B. Proposer une méthode pour déterminer expérimentalement la masse volumique de la solution : matériel, prélèvements et mesures, sachant que $\rho = 1{,}26\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

On mesure la masse m d'un volume V connu avec précision, puis on calcule $\rho = \dfrac{m}{V}$.

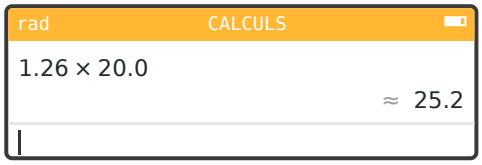
Matériel : balance au centième de gramme, bécher sec, pipette jaugée de 20,0 mL et son dispositif d'aspiration.

- Poser le bécher vide sur la balance et faire la tare.
- Prélever $V = 20{,}0\ \text{mL}$ de solution à la pipette jaugée et les verser dans le bécher.
- Lire la masse : on doit trouver $m = \rho \times V = 1{,}26 \times 20{,}0 = 25{,}2\ \text{g}$.

$\rho = \dfrac{m}{V} = \dfrac{25{,}2}{20{,}0} = 1{,}26\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (avec $1\ \text{mL} = 1\ \text{cm}^3$).

COMPRENDRE
On ne dispose que de 50 mL de solution : le volume pesé doit rester inférieur. Il doit être mesuré avec de la verrerie jaugée (pipette ou fiole), jamais avec un bécher ou une éprouvette. Une fiole jaugée de 50,0 mL conviendrait aussi (63,0 g).

À LA CALCULATRICE



2.1 Partie B. Décrire la préparation de 100,0 mL de solution dermatologique diluée 20 fois.

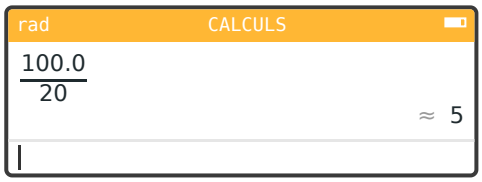
Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : le volume de solution mère à prélever est $V_0 = \dfrac{V_1}{20} = \dfrac{100{,}0}{20} = 5{,}0\ \text{mL}$.

- Verser un peu de solution dermatologique dans un bécher et en prélever 5,0 mL à la pipette jaugée (5,0 mL) équipée d'une propipette.
- Vider la pipette dans une fiole jaugée de 100,0 mL.
- Ajouter de l'eau distillée aux deux tiers, boucher, agiter.
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (bas du ménisque), boucher et homogénéiser.

5,0 mL de solution mère (pipette jaugée) dans une fiole jaugée de 100,0 mL, complétée à l'eau distillée.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : une dilution précise exige une pipette jaugée et une fiole jaugée. Ne pas pipeter directement dans le flacon.

À LA CALCULATRICE

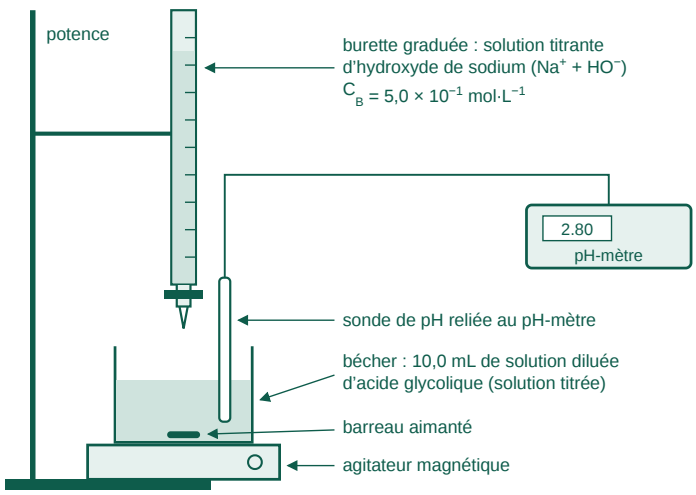


2.2 Partie B. Réaliser un schéma annoté du montage permettant d'effectuer le titrage.

Le schéma doit faire apparaître : la burette graduée contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium, le bécher contenant la prise d'essai de 10,0 mL de solution diluée, la sonde du pH-mètre plongeant dans la solution, le barreau aimanté et l'agitateur magnétique.

Voir le schéma annoté ci-dessous.

COMPRENDRE
On ajoute un peu d'eau distillée dans le bécher pour que la sonde soit bien immergée : cela ne change pas la quantité d'acide à titrer, donc pas le volume équivalent.



2.2 · Montage du titrage suivi par pH-métrie.

2.3 Partie B. Identifier, sur le diagramme de distribution, la courbe correspondant à l'acide glycolique AH et celle correspondant à l'ion glycolate A^-. Justifier.

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{AH}/\mathrm{A}^-) = 3{,}83$

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la forme acide AH prédomine ; pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$, c'est la forme basique A^-.

La courbe en pointillés vaut près de 100 % aux faibles pH puis décroît : elle représente AH. La courbe en trait plein est nulle aux faibles pH puis atteint 100 % : elle représente A^-.

Pointillés : acide glycolique AH ; trait plein : ion glycolate A^-.

COMPRENDRE
Les deux courbes se croisent à 50 % pour un pH voisin de 3,8 : en ce point $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A}^-]$, donc $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$. On retrouve la valeur 3,83 des données.

2.4 Partie B. Quelle est la forme prédominante du couple AH/A^- au début du titrage ? Puis à la fin du titrage ? Justifier.

Données utiles courbe de titrage : $\mathrm{pH} \approx 2{,}8$ pour $V = 0$; $\mathrm{pH} \approx 12{,}5$ pour $V = 20$ mL ; $\mathrm{p}K_a = 3{,}83$

Au début du titrage, $\mathrm{pH} \approx 2{,}8 < \mathrm{p}K_a$: la forme acide AH prédomine (environ 90 % sur le diagramme de distribution).

À la fin du titrage, $\mathrm{pH} \approx 12{,}5 > \mathrm{p}K_a$: la forme basique A^- prédomine (100 % sur le diagramme).

Début du titrage : AH prédomine ; fin du titrage : A^- prédomine.

2.5 Partie B. En déduire l'équation chimique de la réaction support du titrage.

Au cours du titrage, l'acide AH est transformé en sa base conjuguée A^- : il cède un ion H^+ à la base HO^- apportée par la solution d'hydroxyde de sodium.

$$\mathrm{AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide : on l'écrit avec une flèche simple. Les ions Na^+ sont spectateurs et n'apparaissent pas dans l'équation.

2.6 Partie B. Quel pourcentage massique d'acide glycolique doit être indiqué sur l'étiquette ?

Données utiles $C_B = 5{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_A = 10{,}0\ \text{mL}$; dilution au vingtième ; $M = 76\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 1{,}26\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Volume équivalent. Le saut de pH se situe entre 11,5 et 12,0 mL ; la méthode des tangentes parallèles donne $V_E \approx 11{,}8\ \text{mL}$.

Concentration de la solution diluée. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-)$, soit $C_1 V_A = C_B V_E$.

$$C_1 = \frac{C_B\, V_E}{V_A} = \frac{5{,}0 \times 10^{-1} \times 11{,}8}{10{,}0} = 0{,}59\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Solution dermatologique. Elle est 20 fois plus concentrée : $C_0 = 20 \times C_1 = 11{,}8\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pourcentage massique. Un litre de solution a une masse $m_{sol} = 1{,}26 \times 1000 = 1260\ \text{g}$ et contient une masse d'acide $m_{AH} = C_0 \times M = 11{,}8 \times 76 = 897\ \text{g}$.

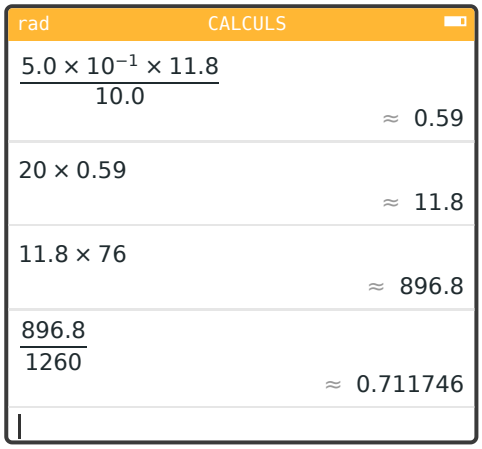
$$P = \frac{m_{AH}}{m_{sol}} = \frac{897}{1260} = 0{,}71$$

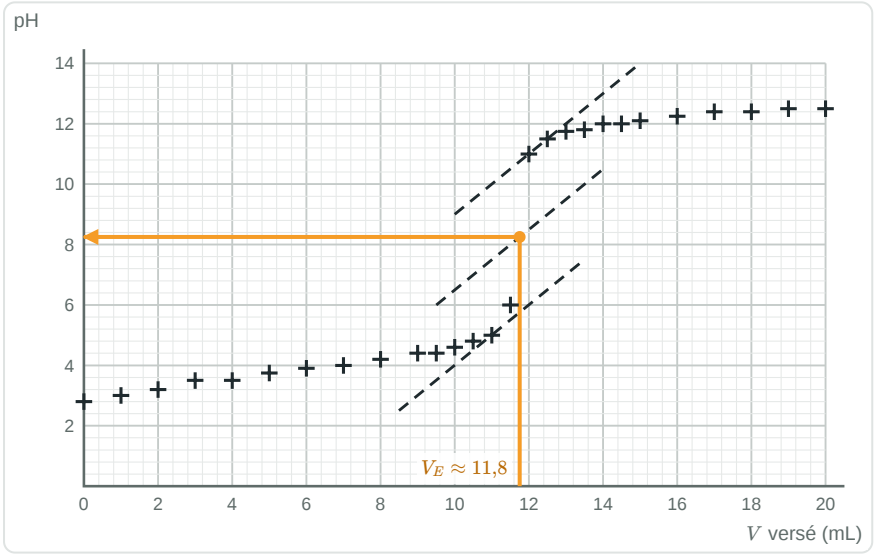
$P \approx 71\ \%$: parmi les solutions existantes, l'étiquette doit indiquer 70 % en masse.

PIÈGE
Oublier le facteur 20 de la dilution : on trouverait 3,6 %, sans rapport avec les valeurs proposées. Autre oubli fréquent : la masse d'un litre de solution est 1260 g, pas 1000 g.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer le plan (volume équivalent, concentration titrée, retour à la solution mère, pourcentage), puis comparer le résultat aux valeurs de l'énoncé (20, 35, 50 ou 70 %) pour conclure.

À LA CALCULATRICE





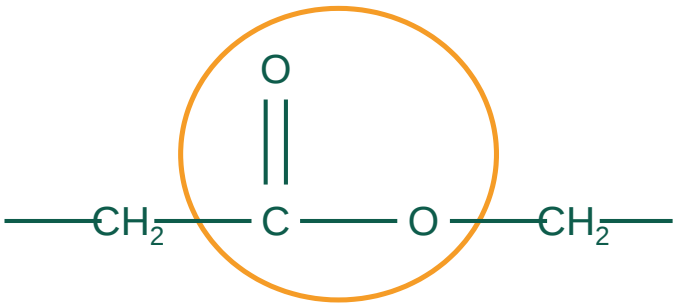
2.6 · Courbe de titrage du sujet : tangentes parallèles et lecture du volume équivalent.

1 Partie C. Identifier et reproduire le groupe caractéristique présent dans l'acide polyglycolique.

Dans le motif du PGA, chaque atome de carbone doublement lié à un oxygène est aussi lié, par une liaison simple, à un atome d'oxygène lui-même relié à un carbone : c'est l'enchaînement $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}$.

Le groupe caractéristique est le groupe ester (le PGA est un polyester).

PIÈGE
Répondre « carboxyle » ou « carbonyle » : l'oxygène lié au carbone du $\text{C}=\text{O}$ porte ici une chaîne carbonée et non un hydrogène, c'est donc un ester.



groupe ester

1 · Le groupe ester, entouré dans un fragment de la chaîne du PGA.

2 Partie C. Proposer une interprétation à la résorption du PGA sous l'action de l'eau contenue dans les tissus.

Le PGA est un polyester : l'eau des tissus hydrolyse ses groupes ester. Chaque hydrolyse coupe la chaîne en formant un groupe carboxyle d'un côté et un groupe hydroxyle de l'autre.

La macromolécule est ainsi découpée en fragments de plus en plus courts, jusqu'à l'acide glycolique, petite molécule très soluble dans l'eau, que les fluides biologiques éliminent. Le fil perd sa résistance puis disparaît.

Cette hydrolyse est lente (un peu moins à 37 °C, température du corps, qu'à température ambiante) : la résorption est progressive et s'étale sur plusieurs semaines.

Le fil se résorbe par hydrolyse lente de ses fonctions ester, qui fragmente le polymère en petites molécules solubles éliminées par l'organisme.

COMPRENDRE
La lenteur de la réaction est ici un avantage : le fil doit tenir le temps que les tissus cicatrisent. La température est un facteur cinétique, elle accélère l'hydrolyse sans changer ses produits.

3 Partie C. Pour la suture d'un intestin, lequel des deux fils (nanofibre ou macrofibre) est le plus adapté ?

Données utiles délai de cicatrisation de l'intestin : 2 à 3 semaines ; graphique de résistance des deux fils au cours du temps

Critère. D'après le premier graphe, la suture est utile tant que sa résistance reste supérieure à 50 % : au point X, le tissu cicatrisé prend le relais. Le fil doit donc garder au moins 50 % de sa résistance pendant le délai de cicatrisation, soit 2 à 3 semaines pour l'intestin.

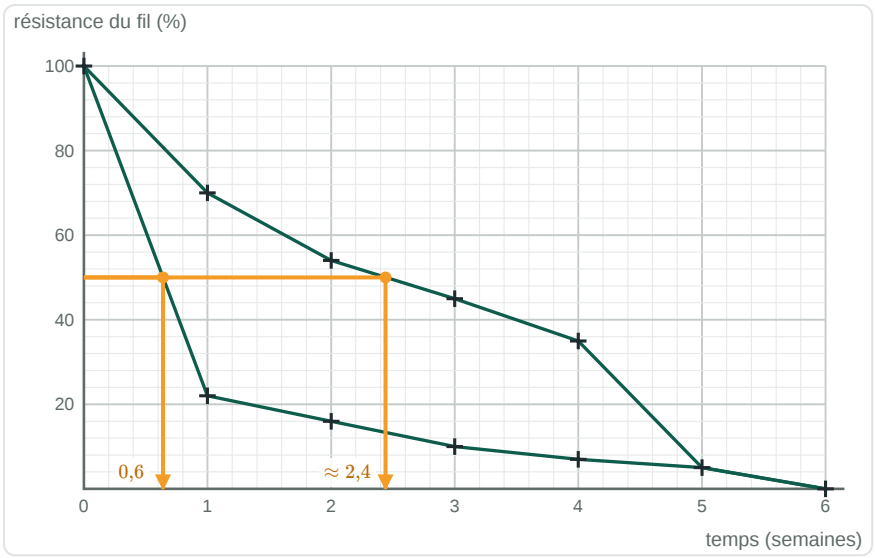
Fil nanofibre. Sa résistance tombe à 22 % dès la première semaine ; elle passe sous 50 % au bout de 0,6 semaine environ. Il cède bien avant la cicatrisation.

Fil macrofibre. Sa résistance vaut encore 54 % à 2 semaines et passe sous 50 % vers 2,4 semaines (45 % à 3 semaines). Il tient pendant l'essentiel de la cicatrisation, puis se résorbe complètement en 6 semaines.

Le fil macrofibre est le plus adapté à la suture d'un intestin.

COMPRENDRE
Le fil macrofibre n'est pas parfait pour une cicatrisation de 3 semaines (45 %), mais la question demande de comparer : le nanofibre a perdu les trois quarts de sa résistance en une semaine.

MÉTHODE
Démarche à présenter : 1) critère tiré du premier graphe (50 %) ; 2) délai lu dans le tableau ; 3) lecture des deux courbes à ce seuil ; 4) conclusion argumentée.



3 · Résistance des fils (en haut : macrofibre ; en bas : nanofibre) et lecture du seuil de 50 %.