Un polymère biodégradable, le PLA

Bac 2023 Nouvelle-Calédonie Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

A.1 Représenter la formule topologique de l'acide lactique, entourer les groupes caractéristiques et nommer les familles fonctionnelles de cette molécule.

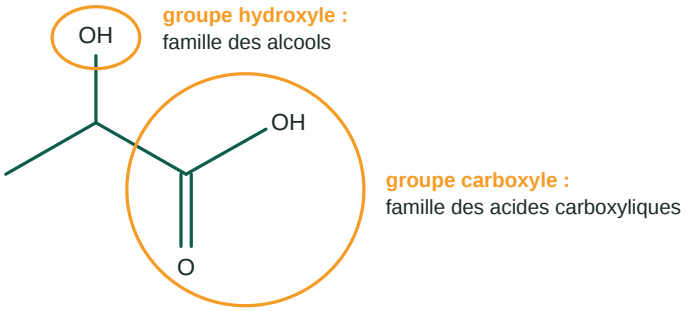
La chaîne carbonée compte trois atomes de carbone : un groupe CH_3, un carbone portant un groupe $-OH$, et un carbone lié par une double liaison à un atome O et par une liaison simple à un groupe $-OH$ (voir la figure).

- Groupe hydroxyle $-OH$: famille des alcools.
- Groupe carboxyle $-COOH$: famille des acides carboxyliques.

L'acide lactique appartient à la famille des **alcools** et à celle des **acides carboxyliques**.

PIÈGE
Entourer séparément $C{=}O$ et $-OH$ sur le carbone de droite, puis annoncer une cétone et deux alcools. Ces deux éléments portés par le même carbone forment un seul groupe, le groupe carboxyle.

MÉTHODE
En formule topologique, on ne dessine ni les atomes de carbone ni les atomes d'hydrogène qu'ils portent. Les hétéroatomes (ici O) et leurs atomes d'hydrogène restent écrits.



A.1 · Formule topologique de l'acide lactique et groupes caractéristiques

A.2 Schématiser et légender le dispositif expérimental utilisé pour réaliser le titrage.

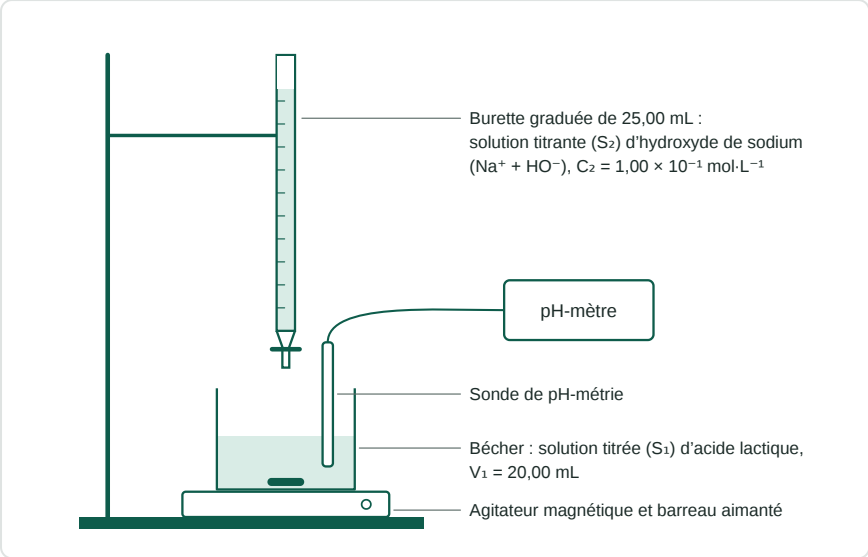
Le schéma légendé (voir la figure) comporte :

- la burette graduée de 25,00 mL, contenant la solution titrante (S_2) d'hydroxyde de sodium, $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- le bécher, contenant la solution titrée : $V_1 = 20{,}00$ mL de solution (S_1) d'acide lactique ;
- l'agitateur magnétique et le barreau aimanté ;
- la sonde de pH plongeant dans la solution, reliée au pH-mètre.

Montage de titrage avec suivi pH-métrique : burette (S_2), bécher (S_1), agitateur magnétique, sonde et pH-mètre.

PIÈGE
Une légende incomplète coûte des points : chaque solution doit être nommée, avec son rôle (titrante ou titrée), et la sonde de pH ne doit pas être oubliée.

COMPRENDRE
Le protocole du sujet parle d'un bécher, puis d'un « erlenmeyer » dans sa dernière ligne : c'est une coquille. La solution (S_1) est dans le bécher, dont l'ouverture large laisse passer la sonde.



A.2 · Montage du titrage suivi par pH-métrie

A.3 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'acide lactique AH réagit avec la base $\mathrm{HO^-}$ apportée par la solution d'hydroxyde de sodium. Cette réaction acide-base est totale :

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

COMPRENDRE
Les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation. Une réaction support de titrage est totale et rapide, d'où la flèche simple.

A.4.1 À partir de la courbe de l'annexe, déterminer, en justifiant, le volume V_{eq} de solution titrante versé à l'équivalence.

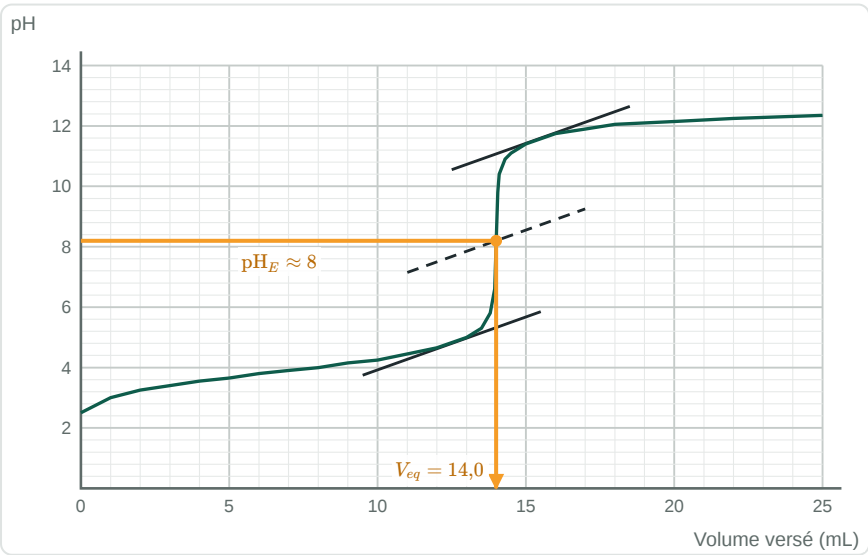
On utilise la méthode des tangentes parallèles sur la courbe de l'annexe : on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle et équidistante de ces deux tangentes. Cette droite coupe la courbe au point d'équivalence E.

On lit l'abscisse de E (le saut de pH est quasi vertical à cette abscisse) :

$$V_{eq} = 14{,}0\ \mathrm{mL}$$

COMPRENDRE
L'ordonnée de E, $\mathrm{pH}_E \approx 8$, servira à choisir l'indicateur coloré (A.5). Elle est supérieure à 7 : à l'équivalence, la solution contient la base $\mathrm{A^-}$.

MÉTHODE
Sans logiciel pour tracer la dérivée, la méthode des tangentes parallèles est la justification attendue. Les traits de construction doivent rester visibles sur l'annexe rendue avec la copie.



A.4.1 · Annexe complétée : méthode des tangentes parallèles

A.4.2 En déduire la concentration en quantité de matière C_0 en acide lactique dans la solution (S_0).

Données utiles $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 20{,}00$ mL ; $V_{eq} = 14{,}0$ mL (A.4.1) ; (S_0) diluée dix fois

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage :

$n(\text{AH})_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$, soit $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_{eq}$.

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_{eq}}{V_1} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 14{,}0}{20{,}00} = 7{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

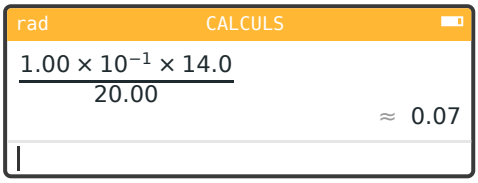
La solution (S_0) a été diluée dix fois : $C_0 = 10 \times C_1$.

$$\boxed{C_0 = 7{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
S'arrêter à C_1 : le titrage porte sur la solution diluée (S_1), il faut multiplier par 10 pour revenir à (S_0).

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_2 et V_{eq}. Les deux volumes peuvent rester en mL car leurs unités se simplifient dans le rapport. Le sujet écrit ici « D 0 » pour C_0 : simple coquille.

À LA CALCULATRICE



A.4.3 Calculer l'incertitude-type $u(C_0)$ associée à la mesure de la concentration en acide lactique dans la solution (S_0).

Données utiles $u(C_2) = 0{,}02 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $u(V_{eq}) = 0{,}25$ mL ; pipette jaugée de 20,00 mL : $u(V_1) = 0{,}03$ mL ; $C_0 = 7{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A.4.2)

$$u(C_0) = C_0 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_2)}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2}$$

Avec $\dfrac{u(C_2)}{C_2} = \dfrac{0{,}02 \times 10^{-1}}{1{,}00 \times 10^{-1}} = 0{,}020$:

$$u(C_0) = 0{,}700 \times \sqrt{0{,}020^2 + \left(\frac{0{,}25}{14{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{20{,}00}\right)^2}$$

$$u(C_0) = 1{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

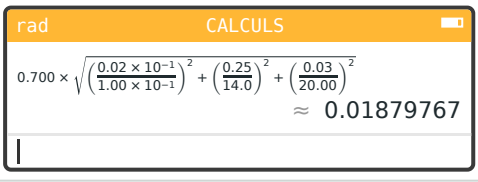
En arrondissant l'incertitude par excès à un chiffre significatif : $u(C_0) = 0{,}02\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\boxed{u(C_0) \approx 0{,}02\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{, soit } C_0 = (0{,}70 \pm 0{,}02)\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Prendre la mauvaise ligne du tableau de verrerie : V_1 est prélevé à la pipette jaugée de 20,00 mL, donc $u(V_1) = 0{,}03$ mL. La burette intervient déjà par $u(V_{eq})$, qui est donnée.

COMPRENDRE
Chaque rapport est sans unité, il suffit que numérateur et dénominateur aient la même. Une incertitude s'écrit avec un ou deux chiffres significatifs, et le résultat s'arrête au même rang décimal qu'elle.

À LA CALCULATRICE



A.4.4 Comparer le résultat de la mesure de la concentration C_0 à la valeur de référence en calculant l'écart normalisé z. Conclure.

Données utiles $C_{0,\text{réf}} = 65\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 90{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_0 = 0{,}700\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A.4.2) ; $u(C_0) = 0{,}019\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A.4.3)

La valeur de référence est une concentration en masse. On la convertit en concentration en quantité de matière :

$$C_{0,\text{réf}} = \frac{65}{90{,}1} = 0{,}721\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Écart normalisé :

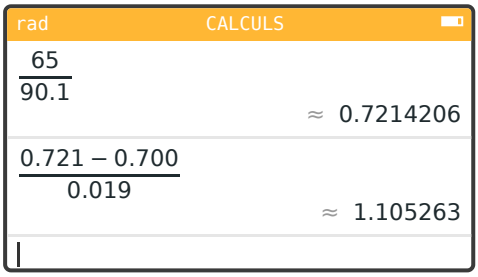
$$z = \frac{|C_0 - C_{0,\text{réf}}|}{u(C_0)} = \frac{|0{,}700 - 0{,}721|}{0{,}019} = 1{,}1$$

$z \approx 1{,}1 \leq 2$: la concentration mesurée est compatible avec la valeur de référence annoncée.

PIÈGE
Soustraire directement 0,700 et 65 : les deux concentrations doivent être dans la même unité, ainsi que l'incertitude, avant de calculer z.

MÉTHODE
Vérification en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: $C_0 \times M = 63{,}1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $u = 1{,}7\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où $z = |63{,}1 - 65|/1{,}7 \approx 1{,}1$. Même conclusion.

À LA CALCULATRICE



A.5 Proposer, en justifiant, le nom d'un indicateur coloré permettant de repérer l'équivalence du titrage de l'acide lactique.

Données utiles $\text{pH}_E \approx 8$ (annexe, A.4.1) ; rouge de crésol : zone de virage 7,2 − 8,8

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Sur l'annexe, $\text{pH}_E \approx 8$ et le saut de pH s'étend environ de 6 à 10. Seule la zone de virage du rouge de crésol (7,2 − 8,8) contient pH_E ; elle est de plus entièrement comprise dans le saut de pH.

Le **rouge de crésol** convient : la solution passe du jaune au rouge à l'équivalence.

PIÈGE
Choisir l'hélianthine ou le vert de bromocrésol : ils virent vers pH 4, bien avant l'équivalence, pour un volume versé très inférieur à V_{eq}.

B.1 Attribuer chacun des deux spectres infrarouge A et B à une espèce chimique (acide lactique ou PLA). Justifier la réponse.

Données utiles liaison O–H d'un alcool en liaison hydrogène : bande large, 3200 − 3550 cm^{-1} ; liaison C=O : bande intense, 1715 − 1760 cm^{-1}

Les deux spectres présentent une bande intense vers 1700 − 1760 cm^{-1} (liaison C=O) : elle ne permet pas de les distinguer.

Le spectre B présente en plus une bande large et intense au-delà de 3000 cm^{-1}, caractéristique d'une liaison O–H. Le spectre A n'en présente pas.

Chaque molécule d'acide lactique possède deux liaisons O–H (groupes hydroxyle et carboxyle). Dans le PLA, les motifs sont liés par des groupes ester : il ne reste des liaisons O–H qu'aux deux extrémités de la longue chaîne, en proportion négligeable.

Spectre **B** : acide lactique. Spectre **A** : PLA.

PIÈGE
Lire l'axe trop vite : le nombre d'onde décroît de gauche à droite, et les deux spectres n'ont pas la même échelle horizontale.

MÉTHODE
Pour départager deux spectres, chercher la liaison présente dans une seule des deux espèces, puis la bande correspondante dans la table. Citer le nombre d'onde et l'allure de la bande (large, fine, intense).

B.2.1 Identifier, à partir de données expérimentales, un ou plusieurs facteurs cinétiques.

Données utiles figure 4, à $t = 50$ min : $C_{PLA}/C_{PLA,0} \approx 0{,}98$ à 140 °C ; 0,90 à 160 °C ; 0,20 à 180 °C

Les trois expériences ont la même composition initiale (10 % de PLA en masse) : seule la température change.

À une même date, par exemple $t = 50$ min, il reste environ 98 % du PLA à 140 °C, 90 % à 160 °C et seulement 20 % à 180 °C. Plus la température est élevée, plus le PLA est consommé rapidement.

La **température** est un facteur cinétique : la transformation est d'autant plus rapide que la température est élevée.

COMPRENDRE
La concentration d'un réactif est aussi un facteur cinétique en général, mais la figure 4 ne permet pas de le montrer : la proportion initiale de PLA est la même dans les trois expériences.

B.2.2 La vitesse de cette transformation augmente en milieu acide. En déduire le rôle joué par l'ion oxonium.

En milieu acide, les ions oxonium H_3O^+ sont plus nombreux et la transformation est plus rapide. Or l'ion oxonium ne figure pas dans l'équation de la réaction $A + H_2O \longrightarrow B + \text{acide lactique}$: il n'est ni consommé ni formé au bilan.

L'ion oxonium H_3O^+ joue le rôle de **catalyseur**.

COMPRENDRE
Un catalyseur augmente la vitesse d'une transformation sans modifier son état final. Il est consommé puis régénéré au cours du mécanisme, ce qui explique son absence dans l'équation.

B.3.1 Évaluer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette transformation pour la température $\theta = 160$ °C.

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

À 160 °C, le rapport $\dfrac{C_{PLA}}{C_{PLA,0}}$ finit par s'annuler : tout le PLA est consommé. À $t_{1/2}$, la moitié du PLA a donc été consommée :

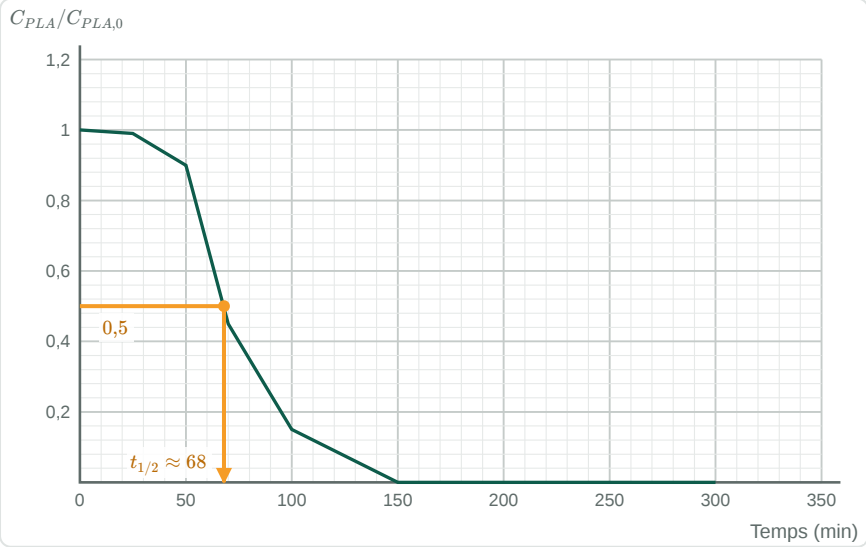
$$\frac{C_{PLA}}{C_{PLA,0}} = 0{,}5$$

Sur la courbe à 160 °C de la figure 4, l'ordonnée 0,5 est atteinte entre les points d'abscisses 50 min et 70 min, un peu avant 70 min.

$t_{1/2} \approx 70$ min à 160 °C (lecture graphique : entre 65 et 70 min)

PIÈGE
Lire la date à laquelle la courbe atteint zéro et la diviser par deux (75 min) : $t_{1/2}$ n'est pas la moitié de la durée de la transformation.

COMPRENDRE
La courbe n'est connue que par quelques points de mesure reliés par des segments : la lecture ne justifie pas plus de un ou deux chiffres significatifs. Le verbe « évaluer » demande un ordre de grandeur justifié.



B.3.1 · Figure 4, courbe à 160 °C : lecture du temps de demi-réaction

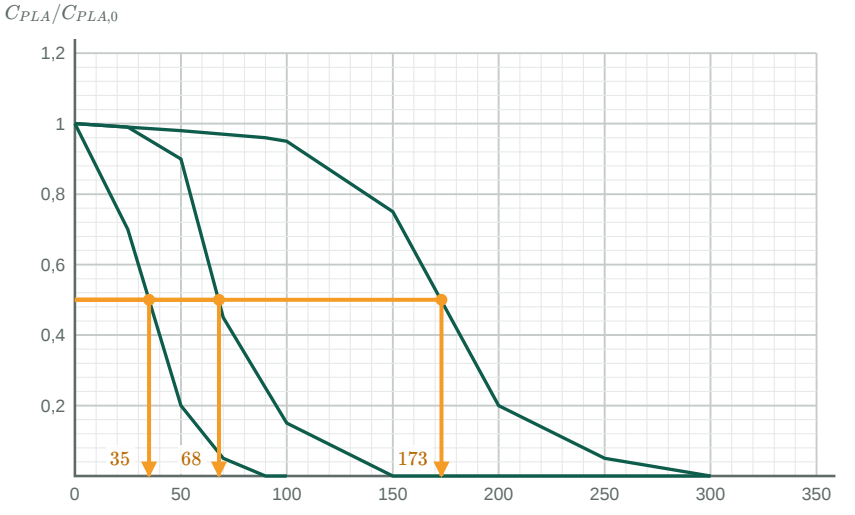
B.3.2 Indiquer qualitativement comment évolue le temps de demi-réaction pour $\theta_1 = 140$ °C et $\theta_2 = 180$ °C.

La température est un facteur cinétique (B.2.1) : plus elle est élevée, plus la transformation est rapide, donc plus le temps de demi-réaction est court.

La figure 4 le confirme : l'ordonnée 0,5 est atteinte vers 35 min à 180 °C et vers 170 min à 140 °C, contre environ 70 min à 160 °C.

$t_{1/2}(180\ ^\circ\mathrm{C}) < t_{1/2}(160\ ^\circ\mathrm{C}) < t_{1/2}(140\ ^\circ\mathrm{C})$: le temps de demi-réaction augmente à 140 °C et diminue à 180 °C.

COMPRENDRE
« Qualitativement » : le sens de variation et sa justification suffisent. Les deux lectures graphiques ne sont là que pour appuyer la réponse.



B.3.2 · Figure 4 : de gauche à droite, courbes à 180 °C, 160 °C et 140 °C