L'acide lactique à la base de composés «verts»

Bac 2021 Polynésie · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

A.1 Exploiter les règles de nomenclature fournies pour justifier le nom « acide 2-hydroxypropanoïque ».

- La chaîne principale compte trois atomes de carbone : l'alcane correspondant est le propane, d'où « propan ».
- La molécule porte un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ et un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$. Dans le tableau 1, l'acide carboxylique est prioritaire : c'est le groupe principal, d'où « acide …oïque ».
- Le carbone du groupe carboxyle reçoit le numéro 1. Le groupe hydroxyle, groupe secondaire, est alors porté par le carbone 2 : préfixe « 2-hydroxy ».

Groupe principal acide carboxylique sur une chaîne à 3 carbones, hydroxyle sur le carbone 2 : acide 2-hydroxypropanoïque.

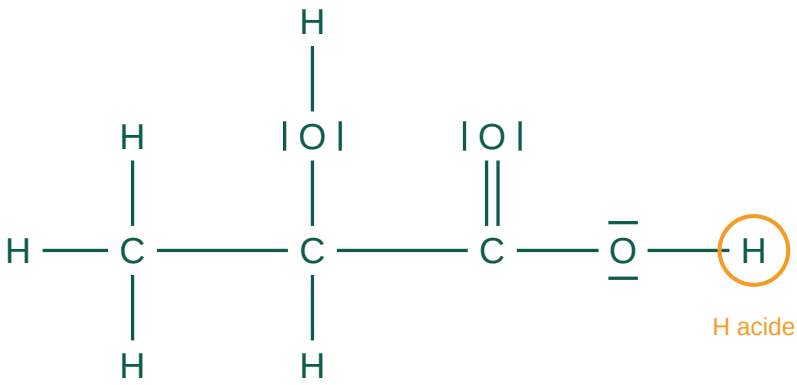
MÉTHODE
Trois étapes dans l'ordre : compter les carbones de la chaîne, choisir le groupe principal (le plus haut dans le tableau 1) qui donne le suffixe, puis numéroter depuis ce groupe pour placer le préfixe du groupe secondaire.

A.2 Donner le schéma de Lewis de l'acide lactique et entourer l'atome d'hydrogène responsable de l'acidité de la molécule.

Toutes les liaisons sont représentées, ainsi que les deux doublets non liants de chacun des trois atomes d'oxygène (schéma ci-dessous).

L'hydrogène acide est celui du groupe carboxyle : la liaison $\mathrm{O-H}$ de ce groupe est très polarisée et se rompt en libérant un ion $\mathrm{H^+}$.

L'atome d'hydrogène entouré est celui du groupe $-\mathrm{COOH}$.



A.2 · Schéma de Lewis de l'acide lactique ; en orange, l'hydrogène acide

PIÈGE
Oublier les doublets non liants des atomes d'oxygène, ou laisser $\mathrm{CH_3}$ en écriture condensée : un schéma de Lewis montre toutes les liaisons et tous les doublets.

COMPRENDRE
Vérification rapide : chaque carbone est entouré de quatre doublets liants, chaque oxygène de deux doublets liants et deux non liants, chaque hydrogène d'un seul doublet liant.

A.3 Écrire la formule semi-développée de l'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique.

La base conjuguée s'obtient en retirant un ion $\mathrm{H^+}$ au groupe carboxyle de l'acide ; ce groupe devient un groupe carboxylate $-\mathrm{COO^-}$.

Ion lactate : $\mathrm{CH_3-CH(OH)-COO^-}$

PIÈGE
Retirer l'hydrogène du groupe hydroxyle porté par le carbone 2 au lieu de celui du groupe carboxyle, ou oublier la charge négative portée par l'oxygène.

A.4 Pour ce lait, calculer la valeur de la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]_{éq}$.

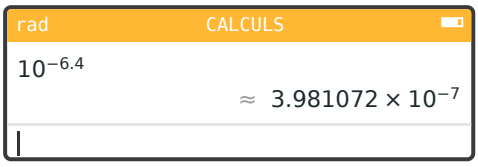
Données utiles $pH = 6{,}4$; $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$

Par définition, $pH = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{c^\circ}\right)$, donc $[H_3O^+]_{éq} = c^\circ \times 10^{-pH}$.

$$[H_3O^+]_{éq} = 1 \times 10^{-6{,}4}$$

$$\boxed{[H_3O^+]_{éq} = 4{,}0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}}$$

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Oublier le signe « − » de l'exposant ou l'unité. Contrôle : un pH proche de 7 correspond à une concentration proche de $10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$.

COMPRENDRE
Le résultat est donné avec deux chiffres significatifs, comme le pH fourni. Un pH connu à 0,1 près ne justifie pas d'écrire davantage de chiffres.

A.5 Établir l'équation de la réaction de l'acide lactique HA avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité K_A du couple HA/A^-.

Données utiles Couples HA/A^- et H_3O^+/H_2O

L'acide HA cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

La constante d'acidité est la constante d'équilibre de cette réaction ; l'eau, solvant, n'y figure pas :

$$\boxed{K_A = \frac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq} \times c^\circ}}$$

PIÈGE
Écrire une flèche simple : l'acide lactique est un acide faible, la transformation est limitée, d'où la double flèche. Ne pas faire apparaître $[H_2O]$ dans K_A.

COMPRENDRE
Avec $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$, on écrit souvent $K_A = \dfrac{[A^-]_{éq}[H_3O^+]_{éq}}{[HA]_{éq}}$; les concentrations sont alors des nombres exprimés en $mol \cdot L^{-1}$ et K_A reste sans unité.

A.6 À partir de l'expression de K_A, retrouver la relation $pH = pK_A + \log\left(\dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$.

On prend l'opposé du logarithme décimal de K_A, en utilisant $\log(a \times b) = \log a + \log b$:

$$-\log K_A = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{éq}}{c^\circ}\right) - \log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$$

Or $pK_A = -\log K_A$ et $pH = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]_{éq}}{c^\circ}\right)$, donc $pK_A = pH - \log\left(\dfrac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)$.

$$\boxed{pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right)}$$

MÉTHODE
Pour passer de K_A à une relation en pH : appliquer $-\log$ aux deux membres, séparer le produit en somme, puis reconnaître les définitions de pH et de pK_A.

A.7 Calculer le rapport $\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}$ dans ce lait de pH égal à 6,4. En déduire l'espèce prédominante.

Données utiles $pH = 6,4$; $pK_A = 3,9$; relation de A.6

D'après A.6 : $\log\left(\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}}\right) = pH - pK_A$, donc

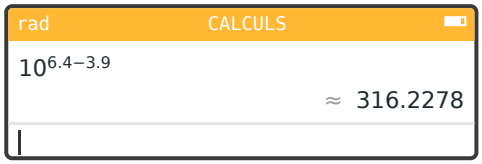
$$\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = 10^{pH-pK_A} = 10^{6,4-3,9} = 10^{2,5}$$

Le rapport est très supérieur à 1 : $[A^-]_{éq} > [HA]_{éq}$.

$\frac{[A^-]_{éq}}{[HA]_{éq}} = 3,2 \times 10^2$: l'ion lactate A^- prédomine dans le lait.

COMPRENDRE
Il y a environ 320 ions lactate pour une molécule d'acide lactique : dans le lait, l'espèce présente est presque uniquement la base conjuguée.

À LA CALCULATRICE



A.8 Tracer le diagramme de prédominance du couple HA/A^-.

Données utiles $pK_A = 3,9$

Sur un axe gradué en pH, la frontière se situe à $pH = pK_A = 3,9$, valeur pour laquelle $[HA]_{éq} = [A^-]_{éq}$.

L'acide HA prédomine pour $pH < 3,9$; la base A^- prédomine pour $pH > 3,9$.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. L'acide se place toujours du côté des pH faibles, la base du côté des pH élevés.



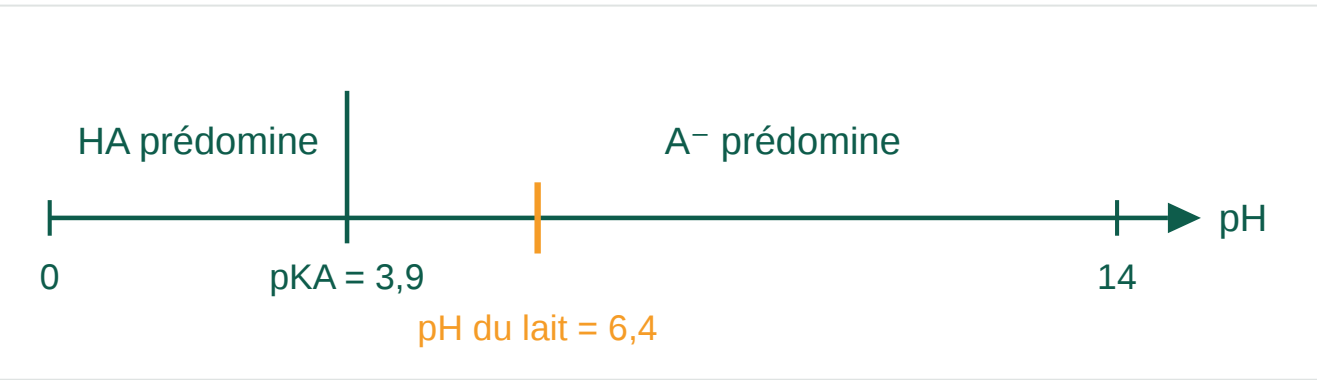
A.8 · Diagramme de prédominance du couple HA / A^-

A.9 À l'aide du diagramme de prédominance, vérifier que l'espèce prédominante pour ce lait est en accord avec la réponse à la question A.7.

Données utiles $pH = 6,4$; $pK_A = 3,9$

Le pH du lait vérifie $6,4 > 3,9$, soit $pH > pK_A$: le lait se situe dans le domaine de prédominance de la base.

A^- prédomine, en accord avec le rapport $3,2 \times 10^2 > 1$ trouvé en A.7.



A.9 · Le pH du lait placé sur le diagramme

A.10 Utiliser le spectre infrarouge de la figure 2 et la table simplifiée pour justifier la présence de deux liaisons caractéristiques de la molécule d'acide lactique.

- Le spectre présente une bande forte et très large autour de $3\,400\ \text{cm}^{-1}$, dans l'intervalle $3\,200 - 3\,400\ \text{cm}^{-1}$ de la table : elle correspond à la liaison $\text{O}-\text{H}$ d'un alcool lié.
- Il présente une bande forte et fine vers $1\,700\ \text{cm}^{-1}$: elle correspond à la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'acide carboxylique.

Les liaisons $\text{O}-\text{H}$ (vers $3\,400\ \text{cm}^{-1}$) et $\text{C}=\text{O}$ (vers $1\,700\ \text{cm}^{-1}$) sont bien présentes.

PIÈGE
Citer une bande sans donner son nombre d'onde ni son allure. Il faut les trois éléments : position lue sur le spectre, forme (large ou fine), liaison attribuée grâce à la table.

COMPRENDRE
La bande large déborde vers $2\,500\ \text{cm}^{-1}$: elle recouvre aussi la liaison $\text{O}-\text{H}$ du groupe carboxyle ($2\,500 - 3\,200\ \text{cm}^{-1}$), autre signature d'un acide carboxylique.

B.1 Identifier, en justifiant, la molécule notée B produite lors de la synthèse du lactide.

Données utiles Acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$; équation : 2 acide lactique $\rightleftharpoons$ lactide + 2 B

On compte les atomes sur la formule du lactide : 6 C, 8 H et 4 O, soit $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

L'équation s'écrit donc $2\,\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\,\text{B}$.

Conservation des éléments : les réactifs apportent 6 C, 12 H et 6 O. Les deux molécules B contiennent ensemble $12 - 8 = 4$ atomes H, $6 - 4 = 2$ atomes O et aucun atome C.

Chaque molécule B contient 2 H et 1 O : B est l'eau, H_2O.

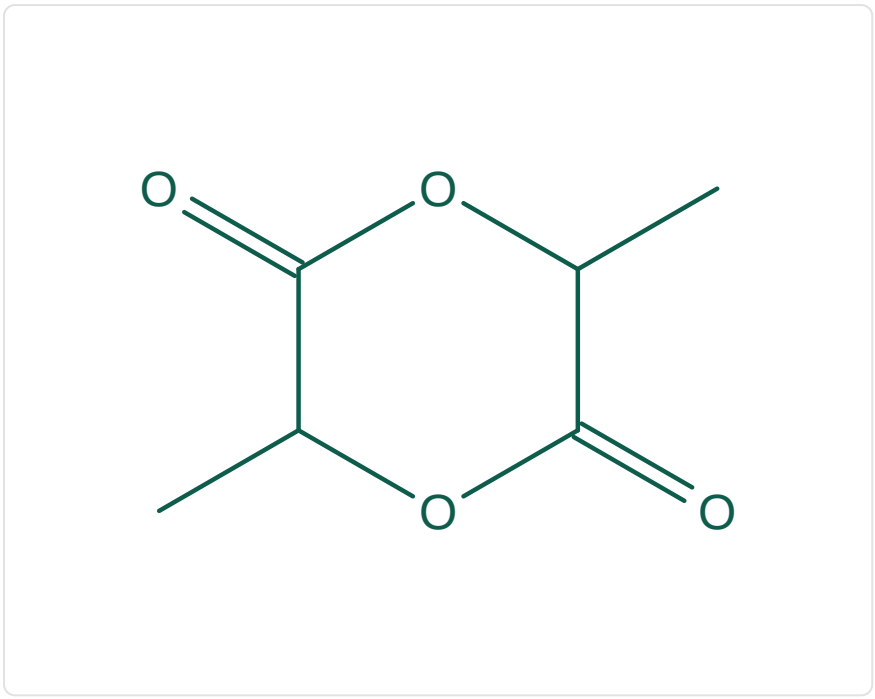
COMPRENDRE
Chaque groupe carboxyle réagit avec le groupe hydroxyle de l'autre molécule : ce sont deux estérifications, et chacune libère une molécule d'eau.

B.2 Écrire la formule topologique de la molécule de lactide.

Dans une formule topologique, la chaîne carbonée est une ligne brisée : les atomes de carbone et les hydrogènes qu'ils portent ne sont pas écrits, seuls les atomes d'oxygène apparaissent.

Cycle à six sommets (quatre carbones et deux oxygènes), portant deux doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$ et deux groupes méthyle représentés par un trait.

PIÈGE
Écrire CH_3, CH ou C sur le dessin : ce n'est plus une formule topologique. Chaque extrémité de trait et chaque sommet sans symbole est un atome de carbone.



B.2 · Formule topologique du lactide

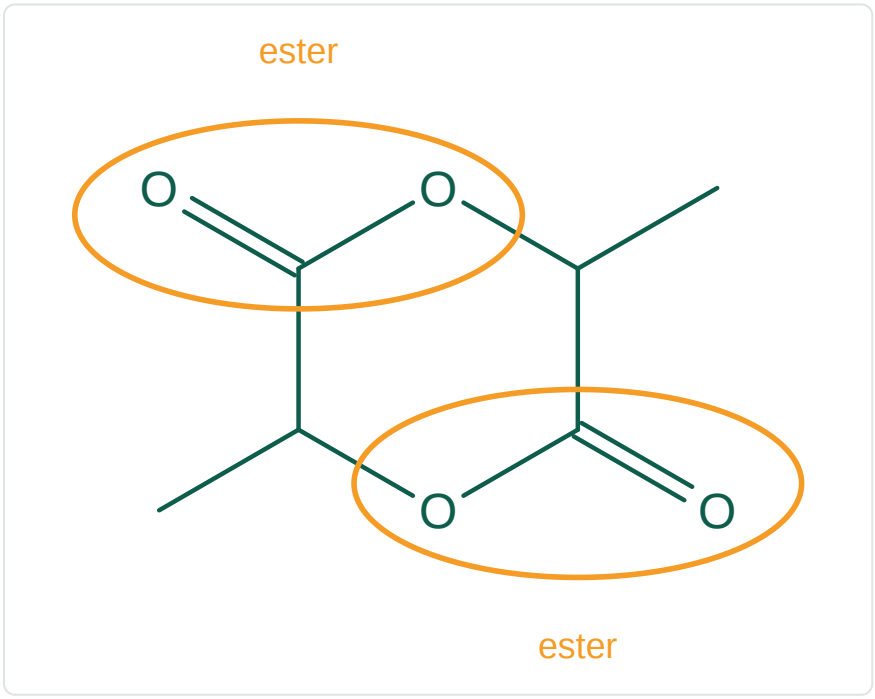
B.3 Sur cette formule topologique, entourer et nommer la fonction chimique présente dans la molécule de lactide.

On repère deux fois l'enchaînement $-CO-O-C$: un carbone doublement lié à un oxygène et simplement lié à un second oxygène, lui-même lié à un carbone.

Le lactide possède deux fonctions ester.

PIÈGE

Entourer seulement $C=O$ et répondre « cétone ». L'oxygène du cycle voisin du carbonyle fait partie du groupe caractéristique : c'est lui qui en fait un ester.



B.3 · Les deux fonctions ester du lactide, entourées en orange

C.1 Vérifier par calcul que l'éthanol est en excès dans les procédés a et b.

Données utiles $m_{\text{éthanol}} = 66{,}7\ \text{g}$; $m_{\text{acide}} = 39{,}1\ \text{g}$; $M_{\text{éthanol}} = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{acide}} = 90{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantités de matière initiales, avec $n = \dfrac{m}{M}$:

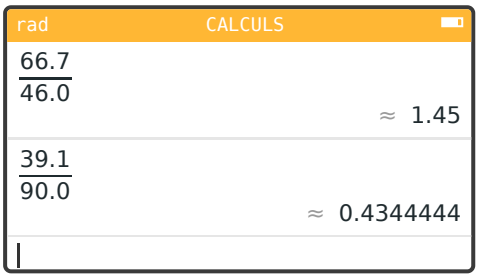
$$n_{\text{éthanol}} = \frac{66{,}7}{46{,}0} = 1{,}45\ \text{mol} \qquad n_{\text{acide}} = \frac{39{,}1}{90{,}0} = 0{,}434\ \text{mol}$$

D'après l'équation, une mole d'acide lactique réagit avec une mole d'éthanol. Les mêmes quantités sont utilisées dans les deux procédés.

$n_{\text{éthanol}} = 1{,}45\ \text{mol} > n_{\text{acide}} = 0{,}434\ \text{mol}$: l'éthanol est en excès, l'acide lactique est le réactif limitant.

PIÈGE
Comparer directement les masses. Seules les quantités de matière, rapportées aux nombres stœchiométriques (ici tous égaux à 1), permettent de désigner le réactif en excès.

À LA CALCULATRICE



C.2 Calculer la masse de lactate d'éthyle m_{lac} que l'on pourrait obtenir si la transformation était totale.

Données utiles $n_{\text{acide}} = 0{,}434\ \text{mol}$ (C.1) ; $M_{lac} = 118\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

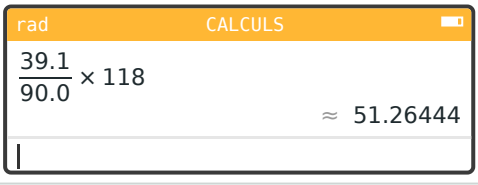
Si la transformation était totale, tout le réactif limitant serait consommé et une mole d'acide donnerait une mole d'ester : $n_{lac} = n_{\text{acide}}$.

$$m_{lac} = n_{\text{acide}} \times M_{lac} = 0{,}434 \times 118$$

$m_{lac} = 51{,}3\ \text{g}$

COMPRENDRE
Cette masse maximale sert de référence au rendement : $\eta = \dfrac{m_{\text{obtenue}}}{m_{lac}}$. Le calcul est mené avec la valeur non arrondie de n_{acide}.

À LA CALCULATRICE



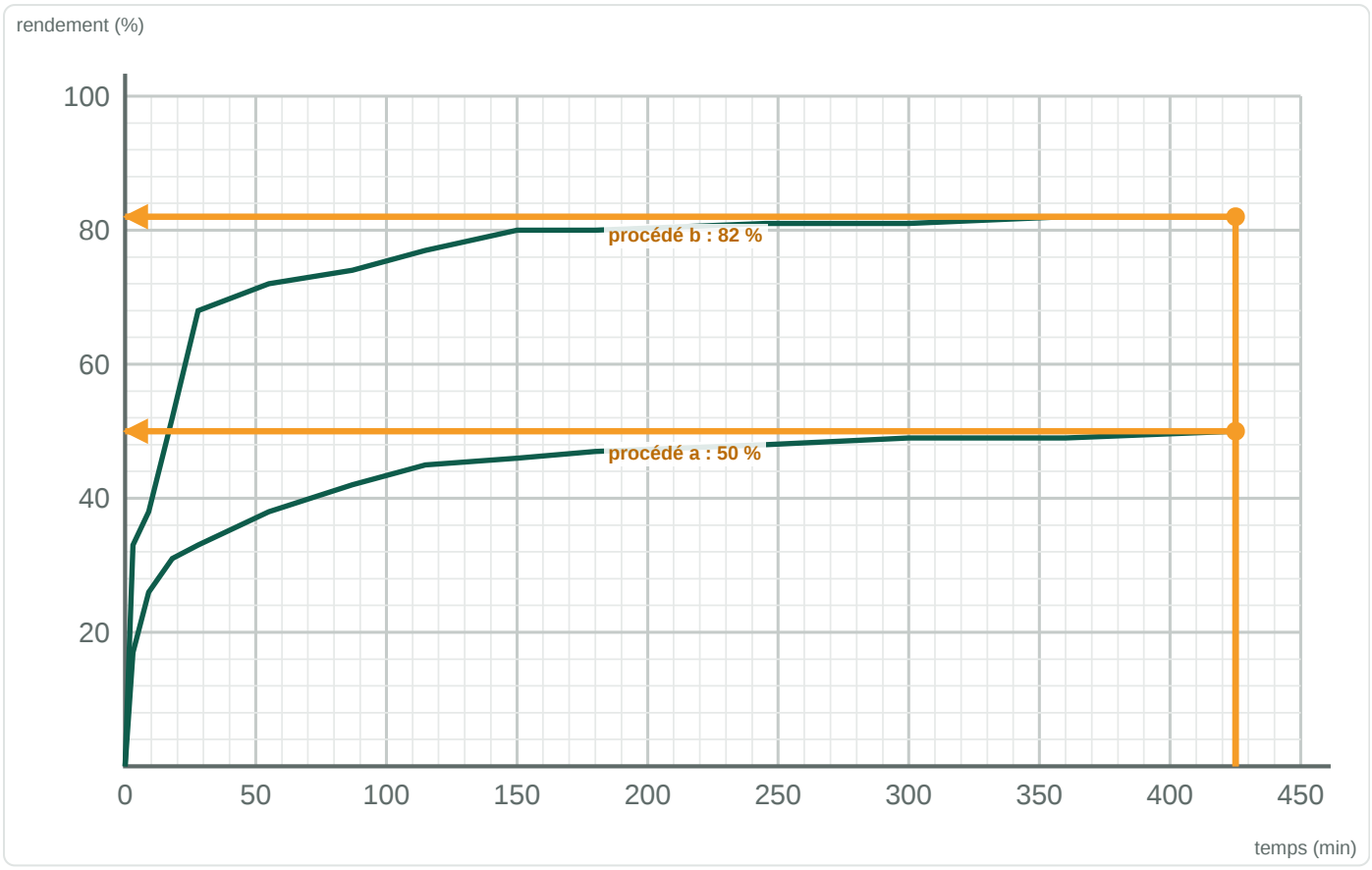
C.3 En utilisant la figure 4, comparer les rendements obtenus par les deux procédés et indiquer le procédé le plus efficace.

En fin de suivi (vers 425 min), les deux courbes n'évoluent presque plus. On lit sur la figure 4 :

- procédé a : rendement d'environ 50 % ;
- procédé b : rendement d'environ 82 %.

À chaque date, la courbe du procédé b est au-dessus de celle du procédé a.

$\eta_b \approx 82\ \% > \eta_a \approx 50\ \%$: le procédé b, avec solvant d'extraction, est le plus efficace.



C.3 · Figure 4 du sujet : lecture des rendements en fin de suivi (procédé a en bas, procédé b en haut)

C.4 Donner l'expression du quotient de réaction Q_r de l'estérification étudiée.

L'équation est : acide lactique + éthanol $\rightleftharpoons$ lactate d'éthyle + eau. Le quotient de réaction place les produits au numérateur et les réactifs au dénominateur ; les c° se simplifient.

$$Q_r = \frac{[\text{lactate d'éthyle}] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{acide lactique}] \times [\text{éthanol}]}$$

PIÈGE
Retirer l'eau de Q_r par habitude. Ici le milieu n'est pas aqueux : l'eau est un produit comme un autre, pas le solvant, et sa concentration doit figurer.

C.5 Justifier que l'ajout d'un solvant d'extraction lors de la synthèse du lactate d'éthyle permet de déplacer l'équilibre de l'estérification.

Données utiles Dans le solvant d'extraction : lactate d'éthyle soluble ; acide lactique, éthanol et eau insolubles

Le lactate d'éthyle est le seul à être soluble dans le solvant ajouté : au fur et à mesure de sa formation, il quitte la phase où se trouvent les réactifs. Sa concentration dans cette phase diminue.

Le numérateur de Q_r diminue donc : Q_r reste inférieur à la constante d'équilibre K. Le système évolue alors dans le sens direct, celui de la formation de l'ester, pour tendre vers l'équilibre.

Extraire l'ester maintient $Q_r < K$: l'équilibre est déplacé dans le sens direct et le rendement augmente.

MÉTHODE
Pour justifier un déplacement d'équilibre : dire quelle concentration change, en déduire le sens de variation de Q_r, comparer Q_r à K, puis conclure sur le sens d'évolution.

C.6 Évaluer le volume d'éthanol nécessaire pour remplacer 80 % en masse des solvants organiques produits chaque année par du lactate d'éthyle obtenu par le procédé b. Comparer à la production mondiale annuelle d'éthanol.

Données utiles 28 millions de tonnes de solvants par an ; $\eta_b = 82\ \%$ (C.3) ; $m_{lac} = 51{,}3$ g pour $66{,}7$ g d'éthanol (C.2) ; $\rho_{\text{éthanol}} = 0{,}789\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; production d'éthanol : 120 milliards de litres

Masse de lactate d'éthyle à produire. $28 \times 10^6\ \text{t} = 28 \times 10^{12}$ g, donc $m = 0{,}80 \times 28 \times 10^{12} = 2{,}24 \times 10^{13}$ g.

Masse d'ester obtenue par le procédé b. Avec $66{,}7$ g d'éthanol introduits, on obtient réellement $\eta_b \times m_{lac} = 0{,}82 \times 51{,}3 = 42{,}1$ g de lactate d'éthyle.

Masse d'éthanol nécessaire, par proportionnalité :

$$m_{\text{éthanol}} = 66{,}7 \times \frac{2{,}24 \times 10^{13}}{42{,}1} = 3{,}55 \times 10^{13}\ \text{g}$$

Volume d'éthanol. $V = \dfrac{m_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{éthanol}}} = \dfrac{3{,}55 \times 10^{13}}{0{,}789} = 4{,}5 \times 10^{13}\ \text{cm}^3 = 4{,}5 \times 10^{10}\ \text{L}$, soit 45 milliards de litres.

Comparaison. $\dfrac{45}{120} \approx 0{,}38$.

$V \approx 4{,}5 \times 10^{10}$ L : il faudrait 45 milliards de litres d'éthanol, soit environ 38 % de la production mondiale annuelle.

PIÈGE
Compter seulement l'éthanol consommé par la réaction. Le procédé b impose d'introduire $66{,}7$ g d'éthanol, en large excès, pour chaque lot : c'est cette quantité introduite qu'il faut prévoir.

COMPRENDRE
Plus du tiers de la production mondiale : la substitution n'est pas réaliste sans recycler l'éthanol en excès. Deux chiffres significatifs suffisent, comme pour les données 28 et 80 %.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer les étapes (masse visée, rendement réel d'un lot, proportionnalité, conversion en volume, comparaison). Conversions utiles : $1\ \text{t} = 10^6$ g et $1\ \text{L} = 10^3\ \text{cm}^3$.

À LA CALCULATRICE

