Le lait de chèvre

Bac S 2019 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Nommer la représentation donnée de l'acide caprique, entourer la chaîne de longueur moyenne et vérifier que sa masse molaire vaut $172\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

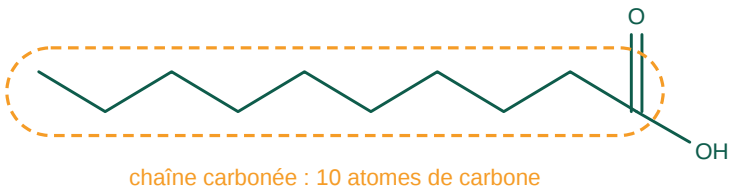
Données utiles $M(\mathrm{H}) = 1{,}0$; $M(\mathrm{C}) = 12{,}0$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

C'est une **formule topologique**. La chaîne de longueur moyenne est la chaîne carbonée, qui compte 10 atomes de carbone (entourée sur le schéma).

Chaque sommet ou extrémité de la ligne brisée est un atome de carbone, complété en hydrogène : formule brute $\mathrm{C_{10}H_{20}O_2}$.

$$M = 10\,M(\mathrm{C}) + 20\,M(\mathrm{H}) + 2\,M(\mathrm{O}) = 10\times 12{,}0 + 20\times 1{,}0 + 2\times 16{,}0$$

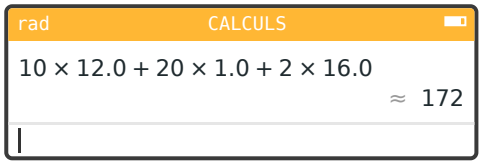
$M = 172{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$: on retrouve bien $172\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.



1.1 · Formule topologique de l'acide caprique ; la chaîne carbonée est entourée

PIÈGE
Oublier le carbone du groupe carboxyle ou mal compter les hydrogène : $\mathrm{CH_3}$ au bout de la chaîne, huit $\mathrm{CH_2}$, puis COOH, soit $3+16+1=20$ atomes H.

À LA CALCULATRICE



1.2 Représenter un exemple d'acide carboxylique à chaîne courte et le nommer.

Un acide carboxylique porte le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$. Avec une chaîne de deux atomes de carbone seulement :

$\mathrm{CH_3-COOH}$: **acide éthanoïque**.

COMPRENDRE
D'autres réponses sont acceptées : acide méthanoïque HCOOH, acide propanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$. Le nom se construit sur celui de l'alcane de même chaîne : « acide » + radical + terminaison « -oïque ».

1.3 Définir un acide selon Brönsted, justifier que l'acide caprique a des propriétés acido-basiques et donner son couple acide/base.

Selon Brönsted, un acide est une espèce susceptible de céder un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

L'acide caprique possède un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ dont la liaison $\mathrm{O-H}$ est polarisée : il peut céder un ion $\mathrm{H^+}$ selon $\mathrm{RCOOH = RCOO^- + H^+}$.

Couple acide/base : RCOOH / $\mathrm{RCOO^-}$ (acide caprique / ion caprate).

PIÈGE
Dans l'écriture d'un couple, l'acide se place à gauche et la base à droite. La base conjuguée porte une charge négative : écrire RCOO sans charge est compté faux.

1.4.1 Attribuer chaque courbe de la figure 1 à une forme du couple et déterminer le $\mathrm{p}K_a$ en expliquant la démarche.

En milieu très acide (pH faible), c'est la forme acide qui domine. La **courbe 1**, proche de 100 % aux faibles pH, est celle de l'acide RCOOH ; la **courbe 2**, proche de 100 % aux pH élevés, est celle de la base $\mathrm{RCOO^-}$.

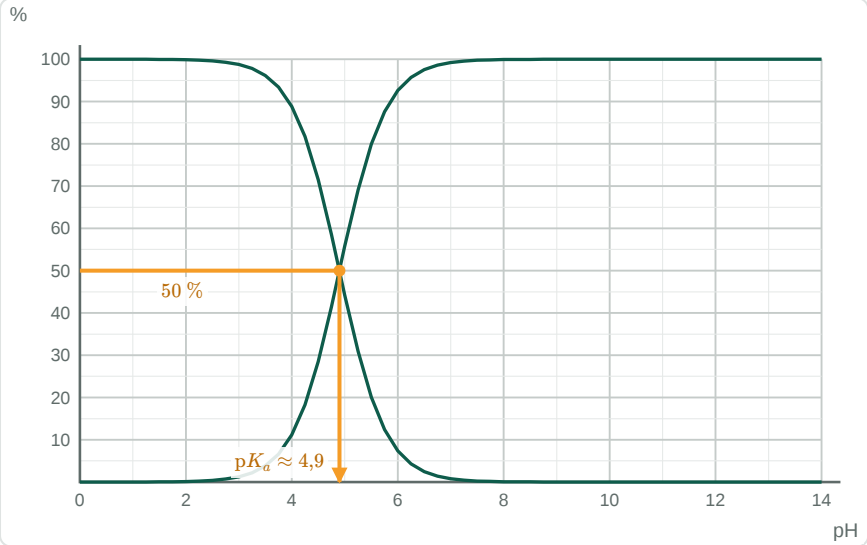
Pour le couple : $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]}$.

Au croisement des courbes, chaque forme représente 50 % : $[\mathrm{RCOO^-}] = [\mathrm{RCOOH}]$, donc $\log 1 = 0$ et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$. On lit l'abscisse de ce point.

$\mathrm{p}K_a \approx 4{,}9$

COMPRENDRE
Une graduation vaut 2 unités de pH : le croisement est un peu avant le milieu de l'intervalle 4 – 6. Une lecture entre 4,8 et 5,0 est acceptable.

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, le $\mathrm{p}K_a$ est l'abscisse du point d'intersection (ordonnée 50 %). L'acide domine à gauche de ce point, la base à droite.



1.4.1 · Figure 1 du sujet : courbe 1 décroissante, courbe 2 croissante ; lecture du point de croisement

1.4.2 En déduire la forme acido-basique majoritaire dans le lait de chèvre.

Données utiles $\mathrm{pH} = 6{,}0$; $\mathrm{p}K_a = 4{,}9$ (1.4.1)

$\mathrm{pH} = 6{,}0 > \mathrm{p}K_a = 4{,}9$: la base du couple prédomine (à pH 6, la courbe 2 est au-dessus de la courbe 1).

Dans le lait de chèvre, c'est la base $\mathrm{RCOO^-}$ (ion caprate) qui est majoritaire.

1.4.3 Dans le lait de chèvre, peut-on négliger une des formes acido-basiques devant l'autre (critère : concentration au moins 100 fois plus faible) ?

Données utiles $\mathrm{pH} = 6{,}0$; $\mathrm{p}K_a = 4{,}9$ (1.4.1)

De $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]}$ on tire :

$$\frac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} = 10^{6{,}0-4{,}9} = 10^{1{,}1} \approx 13$$

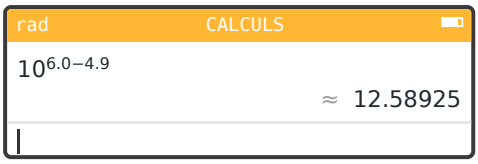
La base est environ 13 fois plus concentrée que l'acide, ce qui est inférieur à 100.

$\dfrac{[\mathrm{RCOO^-}]}{[\mathrm{RCOOH}]} \approx 13 < 100$: aucune des deux formes n'est négligeable devant l'autre.

PIÈGE
Confondre « majoritaire » et « seule présente ». Cette conclusion sert en 2.4 : le titrage ne dose que la base, il faudra ajouter l'acide.

COMPRENDRE
Le rapport vaut 100 quand $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + 2$, soit 6,9 ici. Vérification graphique : à pH 6, la courbe 1 est encore à environ 7 %, donc au-dessus de 1 %.

À LA CALCULATRICE



2.1 Choisir la solution titrante en justifiant et établir l'équation de la réaction support du titrage.

L'espèce majoritaire à titrer est la base $\mathrm{RCOO^-}$ (1.4.2). Une base réagit avec un acide : on choisit la **solution d'acide chlorhydrique**, qui apporte l'acide $\mathrm{H_3O^+}$. Les ions $\mathrm{HO^-}$ de la soude, eux-mêmes basiques, ne réagiraient pas avec $\mathrm{RCOO^-}$.

$$\mathrm{RCOO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow RCOOH\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Une réaction de titrage doit être totale, rapide et unique : on l'écrit avec une flèche simple. Les ions $\mathrm{Cl^-}$ sont spectateurs et n'apparaissent pas dans l'équation.

2.2 Définir l'équivalence d'un titrage et écrire la relation entre les quantités de matière des espèces mises en jeu.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

Ici, les nombres stœchiométriques valent 1 pour chaque réactif :

$n_0(\mathrm{RCOO^-}) = n_E(\mathrm{H_3O^+})$, quantité initiale de base titrée égale à la quantité d'acide versée à l'équivalence.

PIÈGE
Répondre « quand la couleur change » ou « quand la courbe change de pente » : c'est le repérage de l'équivalence, pas sa définition.

2.3 Choisir, parmi les quatre représentations, celle qui correspond au suivi conductimétrique du titrage, en faisant le bilan de l'évolution des ions.

Données utiles $\lambda(\mathrm{H_3O^+}) = 34{,}96$; $\lambda(\mathrm{Cl^-}) = 7{,}63$; $\lambda(\mathrm{RCOO^-}) < 4\ \mathrm{mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$

Avant l'équivalence ($\mathrm{H_3O^+}$ limitant) : chaque ion $\mathrm{H_3O^+}$ versé est consommé et consomme un ion $\mathrm{RCOO^-}$, tandis qu'un ion $\mathrm{Cl^-}$ spectateur s'ajoute. Tout se passe comme si $\mathrm{Cl^-}$ remplaçait $\mathrm{RCOO^-}$. Comme $\lambda(\mathrm{Cl^-}) > \lambda(\mathrm{RCOO^-})$, la conductivité σ augmente, faiblement.

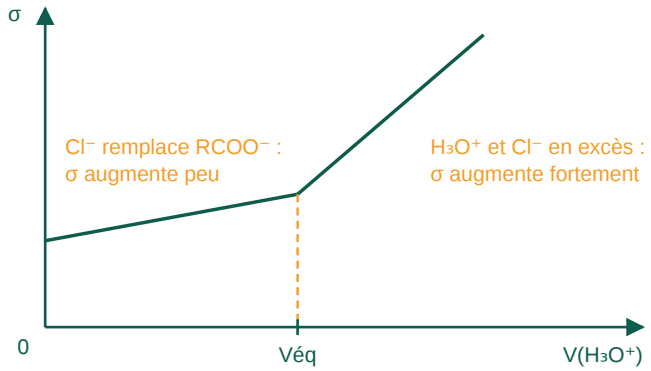
Après l'équivalence : il n'y a plus de $\mathrm{RCOO^-}$. Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ versés s'accumulent ; $\mathrm{H_3O^+}$ étant très conducteur, σ augmente fortement.

La solution contient des ions dès le départ, donc σ n'est pas nulle pour $V = 0$.

La **représentation 3** convient : deux portions croissantes, la seconde de pente plus forte.

PIÈGE
Choisir la représentation 1 par habitude du titrage d'un acide fort par la soude. Ici aucun ion très conducteur ne disparaît avant l'équivalence : σ ne peut pas diminuer.

MÉTHODE
Dresser le bilan ion par ion (consommé, ajouté, inchangé) avant puis après l'équivalence, et comparer les λ des ions qui s'échangent. Le signe de chaque pente en découle.



2.3 · Représentation 3 : deux portions croissantes, la seconde plus pentue

2.4 Avec un volume équivalent de 14,1 mL, le lait de chèvre contient-il bien trois fois plus d'acide caprique (sous toutes ses formes) que le lait de vache ?

Données utiles $V_S = 10{,}0$ mL ; $c_A = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 14{,}1$ mL ; $M = 172\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; rapport $10^{1{,}1}$ (1.4.3) ; lait de vache : 0,09 g pour 100 mL

Base titrée. À l'équivalence (2.2) : $[\text{RCOO}^-]\,V_S = c_A\,V_E$, donc

$$[\text{RCOO}^-] = \frac{c_A\,V_E}{V_S} = \frac{1{,}00\times10^{-2}\times14{,}1}{10{,}0}$$

soit $[\text{RCOO}^-] = 1{,}41\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Toutes les formes. L'acide n'est pas négligeable (1.4.3) : $[\text{RCOOH}] = \dfrac{[\text{RCOO}^-]}{10^{1{,}1}}$.

$$C = [\text{RCOO}^-] + [\text{RCOOH}] = 1{,}41\times10^{-2}\times\left(1+\frac{1}{10^{1{,}1}}\right)$$

soit $C = 1{,}52\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

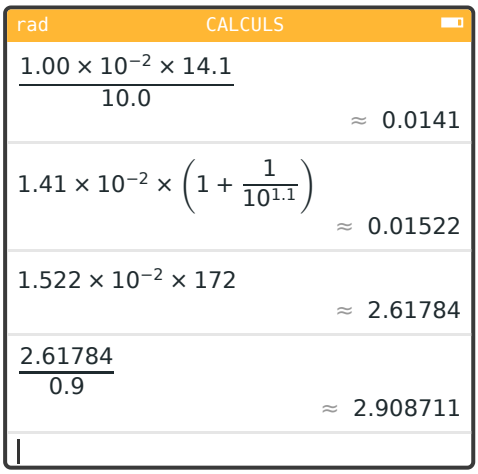
Concentration en masse. $t_{\text{chèvre}} = C\times M = 1{,}52\times10^{-2}\times172 = 2{,}62\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Lait de vache : $t_{\text{vache}} = \dfrac{0{,}09}{0{,}100} = 0{,}9\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Regard critique. La valeur 0,09 g est donnée à un seul chiffre significatif et le $\text{p}K_a$ est lu sur un graphique : le rapport n'est connu qu'à l'unité près. On suppose aussi que l'extraction a récupéré toutes les formes de l'acide.

$\dfrac{t_{\text{chèvre}}}{t_{\text{vache}}} = \dfrac{2{,}62}{0{,}9} \approx 2{,}9 \approx 3$: le lait de chèvre contient bien environ trois fois plus d'acide caprique que le lait de vache.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
S'arrêter à $1{,}41\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le titrage ne dose que la base. Sans la part d'acide, on trouve un rapport de 2,7 au lieu de 2,9.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise, ici 0,09 g (un seul chiffre). On conserve les valeurs non arrondies dans les calculs intermédiaires.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer le plan (base titrée, ajout de l'acide, passage en masse, comparaison), puis conclure par une phrase qui répond à la question posée et critique la précision.