

Spécialité Physique-Chimie 2021 Polynésie

<https://labolycee.org>

EXERCICE 1 commun à tous les candidats

L'ACIDE LACTIQUE A LA BASE DE COMPOSES « VERTS » (10 points)

L'acide lactique ou acide 2-hydroxypropanoïque est un acidecarboxylique de formule brute $C_3H_6O_3$ (figure 1). On le trouve dans le lait mais aussi dans le vin et dans certains fruits et légumes. Obtenu industriellement via des transformations chimiques de réactifs issus de la pétrochimie, l'acide lactique peut également être produit par fermentation à partir de sucres d'origine naturelle. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire comme additif (E270) mais aussi en cosmétique et en tant que détergent.

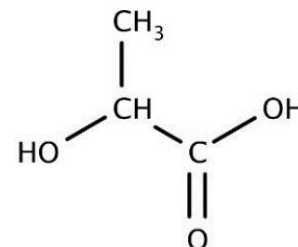


Figure 1. Formule semi-développée de l'acide lactique

Le but de l'exercice est d'étudier l'acide lactique et les réactions qui l'impliquent en tant que réactif dans des synthèses écoresponsables.

Données :

- Couple acide-base : H_3O^+ / H_2O
- Règles de nomenclature dans le cas de composés polyfonctionnels à chaîne nonramifiée :
 - ① Dans un premier temps, on identifie la chaîne principale et le groupe caractéristique principal (cf. tableau 1) puis on numérote la chaîne pour que le carbone fonctionnel ait le plus petit indice possible.
 - ② Ensuite, on nomme l'espèce en remplaçant le « e » final de l'alcane correspondant (cf. tableau 2) par le suffixe correspondant au groupe principal et en ajoutant le préfixe du groupe secondaire. On précise si besoin l'indice de position du groupe caractéristique.

Tableau 1. Suffixes et préfixes utilisés pour désigner quelques groupes importants. Les groupes présentés dans ce tableau sont rangés dans l'ordre décroissant de priorité.

Fonction	Formule	Préfixe : groupe secondaire	Suffixe : groupe principal
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---OH} \end{array}$	carboxy-	acide ...oïque
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---C} \end{array}$...yle-oxycarbonyl-	...oate de ...yle
Aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---H} \end{array}$	formyl- ou oxo-	-al
Cétone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---} \end{array}$	oxo-	-one
Alcool	---OH	hydroxy-	-ol

Tableau 2. Nomenclature des alcanes.

Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5	6
Nom	méthane	éthane	propane	butane	pentane	hexane

A. Étude du caractère acide de l'acide lactique.

Le nom de cette molécule en nomenclature officielle est acide 2-hydroxypropanoïque.

- A.1. Exploiter les règles de nomenclature fournies dans les données pour justifier son nom.
- A.2. Donner le schéma de Lewis de l'acide lactique. Sur celle-ci, identifier, en l'entourant, l'atome d'hydrogène responsable de l'acidité de la molécule.
- A.3. Écrire la formule semi-développée de l'ion lactate, base conjuguée de l'acide lactique.

On notera, par la suite, HA l'acide lactique et A⁻ l'ion lactate. La valeur du pH d'un lait est égale à 6,4.

Donnée : La valeur de la concentration standard c° est égale à 1 mol.L⁻¹.

- A.4. Pour ce lait, calculer la valeur de la concentration en ion oxonium [H₃O⁺]_{éq}.
- A.5. Établir l'équation de réaction de l'acide lactique (HA) avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité K_A du couple acide HA / A⁻.
- A.6. À partir de l'expression de la constante d'acidité K_A du couple HA / A⁻, retrouver la relation :

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

Donnée : La valeur du pK_A du couple HA / A⁻ est égale à 3,9.

- A.7. Calculer, à partir de la relation de la question 6, le rapport $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$ dans ce lait dont la valeur du pH est égale à 6,4. En déduire l'espèce prédominante.
- A.8. Tracer le 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 7.

On donne ci-dessous le spectre infrarouge de la molécule d'acide lactique (figure 2).

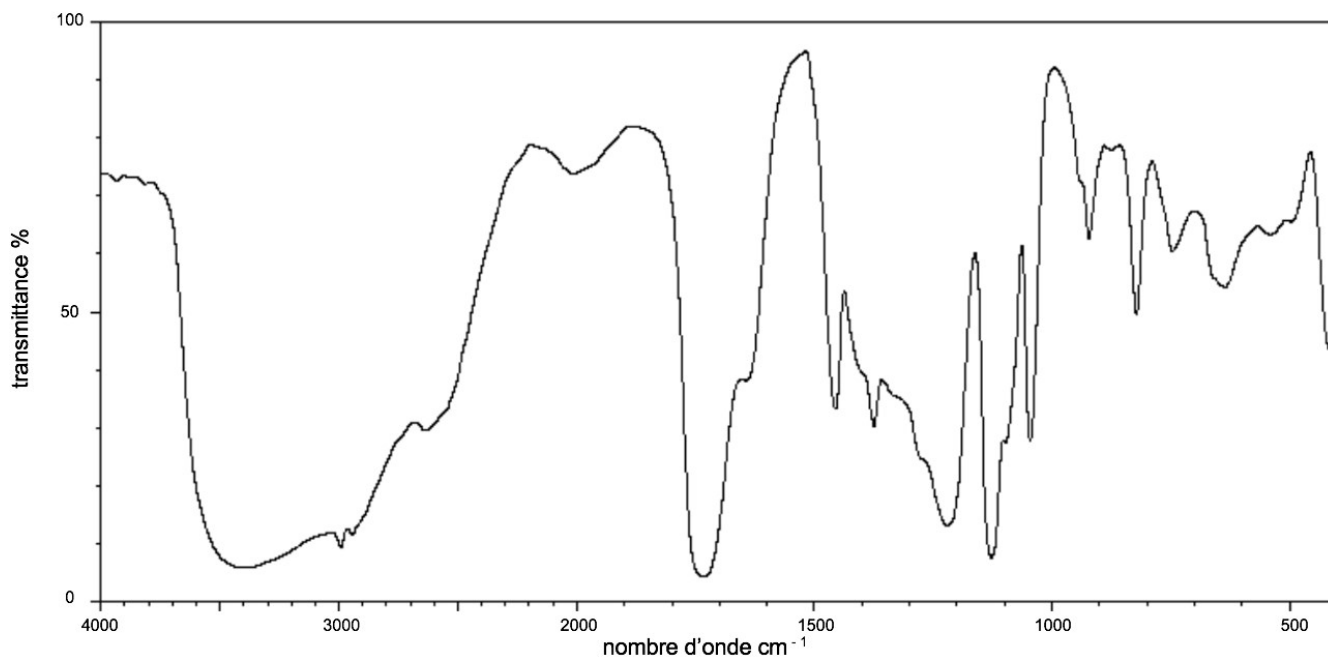


Figure 2. Spectre infrarouge de la molécule d'acide lactique.

Donnée : Table spectroscopique infrarouge simplifiée :

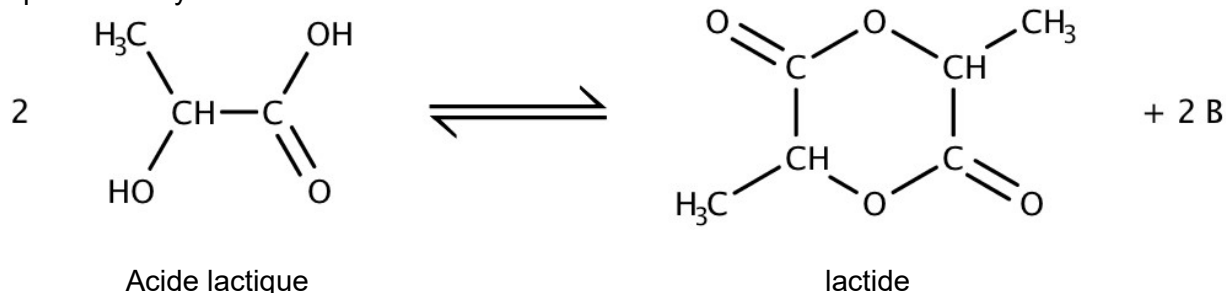
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O – H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O – H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide carboxylique	1680 - 1710	forte

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

B. La synthèse du lactide.

Issu de l'acide lactique, le lactide est d'origine naturelle et renouvelable.

L'équation de synthèse du lactide est donnée ci-dessous :



B.1. Identifier, en justifiant, la molécule notée B produite lors de la réaction.

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

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

C. L'acide lactique : réactif de la synthèse du lactate d'éthyle

Document 1 : Synthèse d'un solvant agrosourcé : le lactate d'éthyle.

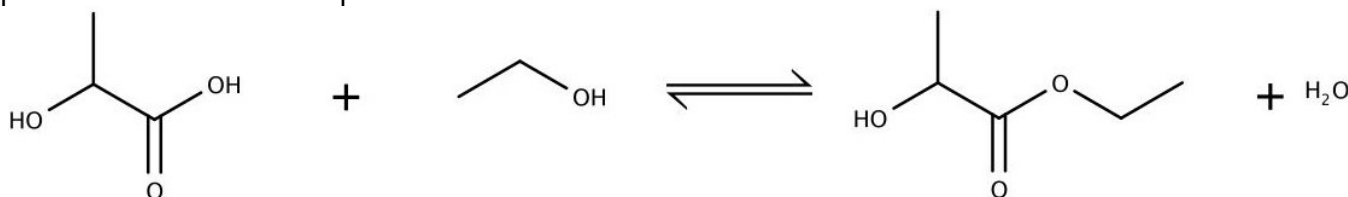
Les solvants constituent une classe de substances largement utilisées dans de nombreux secteurs économiques où ils jouent des rôles divers. Ce sont des liquides capables de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres composés sans engendrer de modifications chimiques. Cependant, les solvants traditionnels sont généralement des composés organiques volatils, nocifs pour la santé et pour l'environnement. Dans ce contexte, de nouveaux solvants, non toxiques et biodégradables, sont apparus sur le marché.

Le lactate d'éthyle est l'un de ces solvants agrosourcés. Il est produit par estérification de l'acide lactique avec l'éthanol (produit par fermentation de sucres). Un problème majeur de cette réaction est qu'elle est équilibrée. Pour obtenir un rendement correct, il est donc nécessaire de déplacer l'équilibre. Ceci est notamment possible en utilisant un excès d'éthanol.

Une autre solution est d'ajouter au milieu réactionnel un solvant insoluble dans l'eau dans lequel le lactate d'éthyle est plus soluble que dans la phase de départ (acide lactique, éthanol).

D'après <https://patents.google.com/patent/WO2011107712A1/fr>

Le lactate d'éthyle est synthétisé par action de l'éthanol sur l'acide lactique. L'eau constitue un sous-produit de la réaction. L'équation de la réaction est donnée ci-dessous :



Cette estérification est réalisée selon deux modes opératoires :

Procédé a.

La synthèse de lactate d'éthyle est réalisée dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Les quantités suivantes de réactifs sont introduites dans le réacteur : 66,7 g d'éthanol et 39,1 g d'acide lactique. 0,33 g d'acide sulfurique est ajouté aux réactifs. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique et porté à la température de 80 °C. Le rendement en lactate d'éthyle en fonction de la durée de la réaction est représenté sur la figure 4.

Procédé b.

La synthèse de lactate d'éthyle est réalisée de la même manière que pour le procédé a mais en ajoutant un solvant d'extraction aux réactifs. Le rendement en lactate d'éthyle en fonction de la durée de la réaction est représenté sur la figure 4.

D'après <https://patents.google.com/patent/WO2011107712A1/fr>

On obtient les résultats suivants :

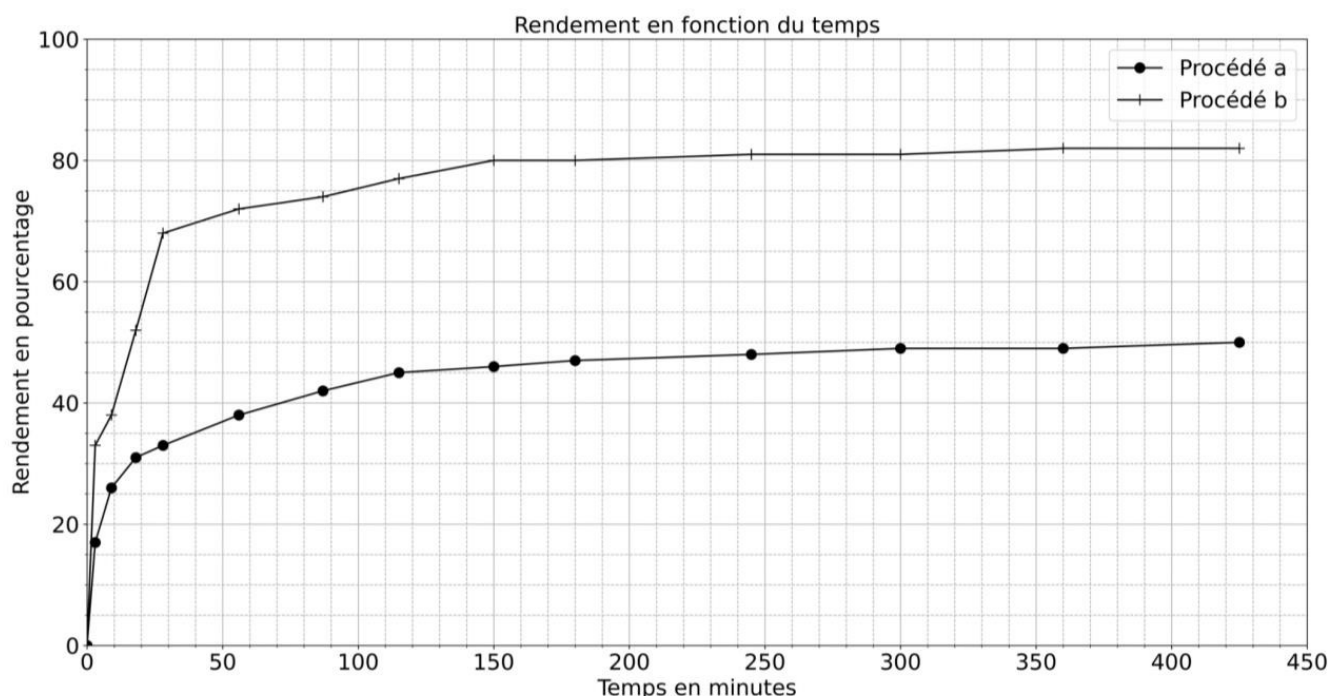


Figure 4. Évolution temporelle du rendement de la réaction d'estérification suivant le procédé a ou b.

Données :

➤ Caractéristiques physiques de quelques espèces chimiques :

	Acide lactique	Éthanol	Lactate d'éthyle
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	90,0	46,0	118
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,25	0,789	1,03

➤ Solubilités dans le solvant d'extraction utilisé lors de la synthèse du lactate d'éthyle :

	Acide lactique	Éthanol	Lactate d'éthyle	Eau
Solubilité dans le solvant d'extraction ajouté dans le procédé b	insoluble	insoluble	soluble	insoluble

- C.1. Vérifier par calcul que l'éthanol est en excès dans les procédés a et b décrits précédemment.
- C.2. Calculer la masse de lactate d'éthyle m_{lac} que l'on pourrait obtenir si la transformation chimique était totale.
- C.3. En utilisant la figure 4, comparer les rendements obtenus par les deux procédés et indiquer le procédé le plus efficace.
- C.4. Donner l'expression du quotient de la réaction Q_r d'estérification étudiée.
- C.5. Le lactate d'éthyle étant plus soluble dans le solvant introduit dans le procédé b que dans la phase de départ (acide lactique, éthanol), justifier que l'ajout d'un solvant lors de la synthèse du lactate d'éthyle permet de déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification.

Pour la question suivante, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

C.6. Certains solvants organiques sont nocifs pour la santé et dangereux pour l'environnement : ils peuvent dégrader la qualité de l'air ou encore contaminer les nappes phréatiques, les eaux de surface et les sols.

28 millions de tonnes de solvants organiques sont produits chaque année. Évaluer le volume d'éthanol nécessaire à la substitution de 80 % en masse des solvants organiques par des solvants agrosourcés.

On fera l'hypothèse que la totalité du solvant agrosourcé produit est du lactate d'éthyle obtenu par le procédé b décrit précédemment. Comparer cette valeur au volume d'éthanol produit annuellement dans le monde : 120 milliards de litres.

Exercice 1 : L'acide lactique à la base de composés « verts » (10 points)

A. Étude du caractère acide de l'acide lactique.

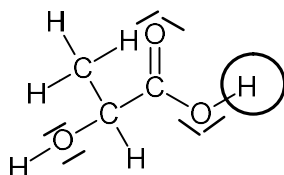
A.1. La chaîne carbonée comporte 3 atomes de carbone d'où « propan ».

La présence du groupe carboxyle COOH montre que cette molécule appartient à la famille des acides carboxyliques d'où « acide » et « oïque ». L'atome de carbone du COOH impose la numérotation, c'est l'atome de carbone n°1.

Un groupe hydroxyle OH est porté sur l'atome de carbone n°2 d'où « 2-hydroxy ».

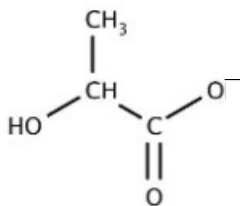
A.2.

Schéma de Lewis :



atome H responsable de l'acidité

A.3.



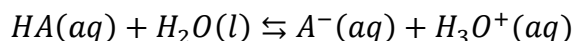
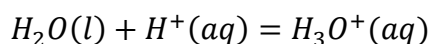
$10^{-6.4}$

$3.981071706E-7$

A.4. $[H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-pH}$

$[H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-6.4} = 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

A.5. $HA(aq) = A^-(aq) + H^+(aq)$



$$K_A = \frac{\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^0} \cdot \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{c^0}}{\frac{[HA]_{\text{éq}}}{c^0} \cdot 1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

$$A.6. K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

$$pK_A = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}\right) = -\left(\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}\right) + \log([H_3O^+]_{\text{éq}})\right) = -\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}\right) + pH$$

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

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

$$A.7. pH = \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}\right) + pK_A$$

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

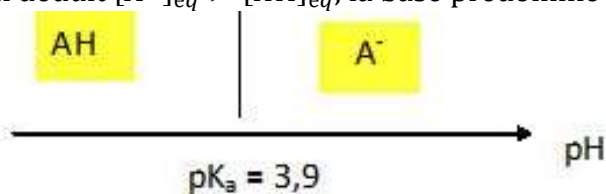
$$\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_A}$$

$$\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = 10^{6.4 - 3.9} = 10^{2.5} = 3,2 \times 10^2$$

$$[A^-]_{\text{éq}} = 3,2 \times 10^2 [HA]_{\text{éq}}$$

On en déduit $[A^-]_{\text{éq}} > [HA]_{\text{éq}}$, la base prédomine A-sur l'acide HA.

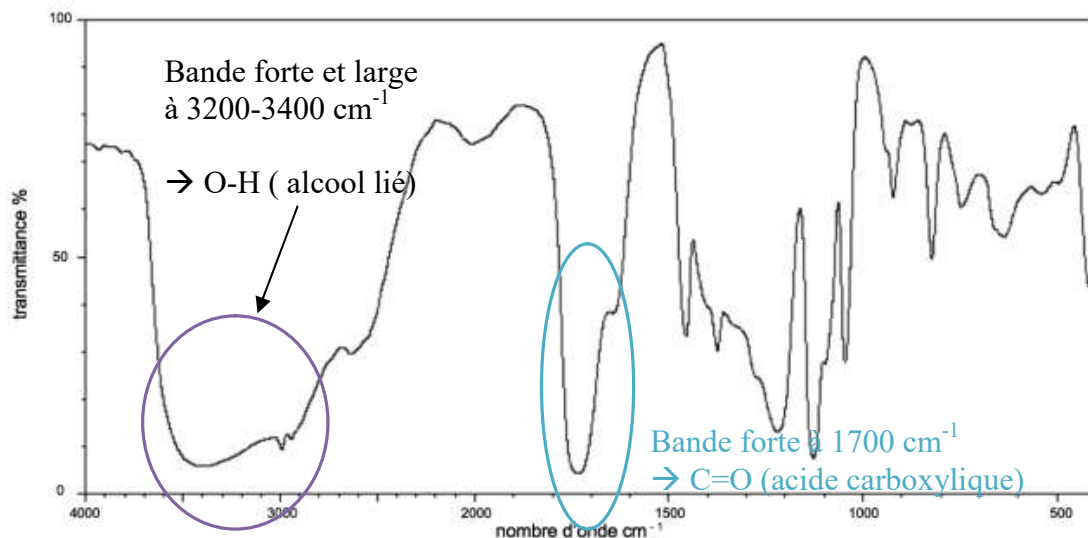
A.8.



A.9. HA prédomine pour un $\text{pH} < 3,9$ et A^- prédomine pour un $\text{pH} > 3,9$.

Ici, $\text{pH} = 6,4 > 3,9$ donc on vérifie bien que la base A^- prédomine.

A.10.

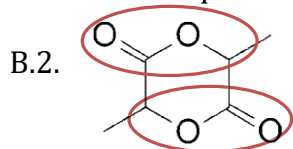


B. La synthèse du lactide.

B.1. On écrit l'équation avec des formules brutes : $2 C_3H_6O_3 \rightarrow C_6H_8O_4 + 2 B$

Pour respecter la conservation de la matière, on a 2 B contient $12 - 8 = 4$ H et $6 - 4 = 2$ O

On en déduit que $B = H_2O$



B.3. On y trouve deux fonctions ester.

C. L'acide lactique : réactif de la synthèse du lactate d'éthyle

C.1. $n = \frac{m}{M}$

→ Éthanol $n_{\text{éthanol},i} = \frac{66,7}{46,0} = 1,45 \text{ mol}$

→ Acide lactique : $n_{\text{acide},i} = \frac{39,1}{90,0} = 0,434 \text{ mol}$

Les coefficients stœchiométriques de l'équation sont égaux à 1 et $n_{\text{éthano}} > n_{\text{acide}}$ ainsi l'éthanol est bien en excès.

C.2. On formerait une quantité de matière de lactate d'éthyle égale à la quantité de matière initiale en réactif limitant. Soit, $n_{\text{lac}} = n_{\text{acide},i} = 0,434 \text{ mol}$

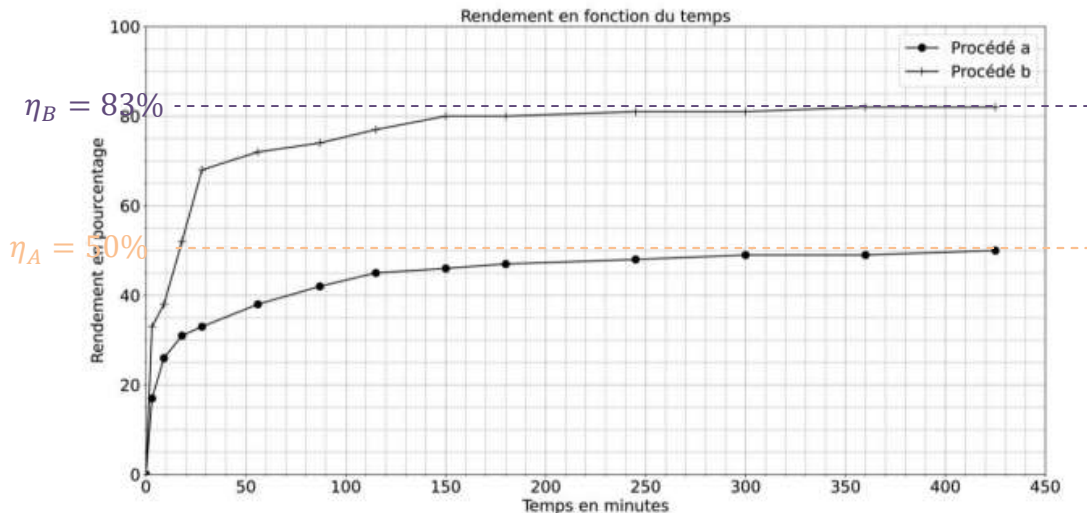
Or, $m_{\text{lac}} = n_{\text{lac}} \cdot M_{\text{lac}}$

$m_{\text{lac}} = 0,434 \times 118 = 51,3 \text{ g}$

$\frac{39,1}{90}$	$4.344444444E-1$
Rep*118	
	$5.126444444E1$

C.3. $\eta_A = 50\% < \eta_B = 83\%$.

Le procédé B permet d'obtenir un meilleur rendement.



$$C.4. Q_r = \frac{\frac{[\text{Lactate d'éthyle}]_{[eau]}}{c^0}}{\frac{[\text{acide lactique}]_{[éthano]}}{c^0}} = \frac{[\text{lactate d'éthyle}]_{[eau]}}{[\text{acide lactique}]_{[éthano]}}$$

Attention l'eau n'est pas le solvant

Elle doit apparaître dans Q_r .

C.5. Le lactate d'éthyle formé étant plus soluble dans le solvant ajouté que dans la phase de départ, on peut dire qu'il est extrait de la phase de départ au fur et à mesure de sa formation.

Ainsi, $[\text{lactate d'éthyle}]$ est nulle alors $Q_r = 0 < Q_{r,eq}$. On peut donc dire que l'on déplace l'équilibre dans le sens direct (gauche \rightarrow droite).

C.6. On calcule la quantité de matière de lactate d'éthyle correspondant à 80% de 28 millions de tonnes (28×10^6 tonnes = $28 \times 10^6 \times 10^3$ kg = 28×10^9 kg = 28×10^{12} g)

$$m_{lac} = 0,80 \times 28 \times 10^{12} \text{ g}$$

$$n_{lac} = \frac{m_{lac}}{M_{lac}}$$

$$n_{lac} = \frac{0,80 \times 28 \times 10^{12}}{118} = 1,9 \times 10^{11} \text{ mol}$$

$$\frac{0.8 \times 28 \text{E}12}{118} = 1.898305085 \text{E}11$$

Or, dans le procédé B le rendement est de 83%.

Autrement dit, seulement 83% du réactif limitant, l'acide lactique, sera réellement transformé en lactate d'éthyle.

$$\text{Soit, } n_{lac} = 0,83 \cdot n_{acide} \text{ ou } n_{acide} = \frac{n_{lac}}{0,83}$$

Par ailleurs, on a introduit 3,34 fois plus d'éthanol que d'acide lactique, en effet $\frac{n_{éthanol,i}}{n_{acide,i}} = \frac{1,45}{0,434} = 3,34$

3,34, donc $n_{éthanol,i} = 3,34 \cdot n_{acide}$.

$$n_{éthanol,i} = 3,34 \times \frac{n_{lac}}{0,83} = 3,34 \times \frac{1,9 \times 10^{11}}{0,83} = 7,6 \times 10^{11}$$

$$\text{Or, } m_{éthano} = n_{éthano} \cdot M_{éthano}$$

$$m_{éthano} = 7,6 \times 10^{11} \times 46,0 = 3,5 \times 10^{13} \text{ g}$$

$$\text{Et } V_{éthanol} = \frac{m_{éthano}}{\rho_{éthano}}$$

$$V_{éthano} = \frac{3,5 \times 10^{13}}{0,789} = 4,5 \times 10^{13} \text{ mL} = 4,5 \times 10^{10} \text{ L} = 45 \text{ milliards de litres}$$

$$\frac{0.80 \times 28 \text{E}12}{118} \times \frac{3.341013825 \text{E}0}{0.83} = 7.641281364 \text{E}11$$

$$\text{Rep} * 46 = 3.514989427 \text{E}13$$

$$\text{Rep} / 0.789 = 4.454992937 \text{E}13$$

La volume d'éthanol formé chaque année est : $V_{annuel} = 120$ milliards de litres

$$r = \frac{V_{éthanol}}{V_{annuel}} = \frac{45}{120} = 0,37 \text{ soit, } 37\% \text{ de la production mondiale annuelle.}$$

