

EXERCICE I - UN POLYMÈRE BIODÉGRADABLE, LE PLA (9 points)

Données :

Masse molaire de l'acide lactique : $M = 90,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Calculs d'incertitudes :

- Dans les conditions de l'expérience, les incertitudes-type sur la concentration de la solution (S_2) d'hydroxyde de sodium et sur la valeur de V_{eq} sont les suivantes :

$$u(C_2) = 0,02 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad u(V_{\text{eq}}) = 0,25 \text{ mL}$$

- Incertitudes-type de quelques éléments de verrerie, à 20 °C :

Pipette jaugée	Burette graduée	Fiole jaugée
10,00 ± 0,02 mL	25,00 ± 0,05 mL	100,0 ± 0,1 mL
20,00 ± 0,03 mL	50,00 ± 0,10 mL	200,0 ± 0,2 mL
25,00 ± 0,05 mL		

- L'incertitude-type sur la concentration de la solution (S_0) d'acide lactique peut être obtenue

grâce à la relation suivante :
$$u(C_0) = C_0 \times \sqrt{\left(\frac{u(C_2)}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2}$$

- Afin de vérifier la compatibilité entre une valeur expérimentale C_0 et une valeur de référence $C_{0,\text{réf}}$, on calcule le rapport, appelé écart normalisé : $z = \frac{|C_0 - C_{0,\text{réf}}|}{u(C_0)}$.

Si $z \leq 2$, la valeur expérimentale et la valeur de référence sont jugées compatibles.

Indicateurs colorés :

Nom de l'indicateur	Zone de virage	Changement de couleur
Bleu de bromophénol	3,0 – 4,6	jaune - bleu
Hélianthine	3,1 – 4,4	rouge - jaune
Vert de bromocrésol	3,8 – 5,4	jaune - bleu
Rouge de crésol	7,2 – 8,8	jaune - rouge
Vert de malachite	11,5 – 13,2	vert - incolore

Table de nombres d'onde associés aux bandes des spectres infrarouge :

Liaison	Type de composé	Nombre d'onde (en cm^{-1})	Commentaire
-C - H		2480 - 3000	
O - H	alcool libre	3580 - 3650	fine
	alcool en liaison hydrogène	3200 - 3550	large
C - O	éther	1000 - 1250	
	alcool	970 - 1260	
	époxyde	1200 - 1250	
	ester	1050 - 1330	
C = O	cétone	1715	intense
	aldéhyde	1720 - 1740	
	acide carboxylique	1760	
	ester	1735 - 1750	

Partie A - Dosage d'une solution d'acide lactique

L'acide lactique est une molécule biosourcée produite à plus de 270 000 tonnes par an. Il possède un large éventail d'applications, notamment dans l'agroalimentaire, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique et l'emballage. La représentation développée de l'acide lactique est donnée ci-dessous (**figure 1**).

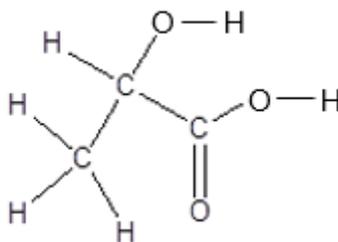


Figure 1 : Formule développée de l'acide lactique

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

Industriellement, l'acide lactique est principalement produit par fermentation bactérienne. À l'issue de cette étape, on obtient une concentration en acide lactique comprise entre $53 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

On cherche dans cette partie à vérifier par titrage la concentration en acide lactique dans une lotion utilisée en cosmétique, notée (S_0), dont la concentration de référence annoncée est de $C_{0,\text{réf}} = 65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'acide lactique sera noté AH et sa base conjuguée A^- .

On prépare une solution (S_1) en diluant dix fois la solution (S_0).

Protocole du titrage :

- À l'aide d'une pipette jaugée, prélever $V_1 = 20,00 \text{ mL}$ de la solution (S_1), les verser dans un bécher de 100 mL et y introduire un barreau aimanté.
- Placer le bécher sur un dispositif d'agitation magnétique.
- Remplir une burette graduée de $25,00 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (S_2) ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$) de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Étalonner le pH -mètre et immerger la sonde dans la solution à titrer.
- Effectuer le titrage de la solution (S_1) contenue dans l'erlenmeyer par la solution (S_2) contenue dans la burette graduée en suivant l'évolution du pH .

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

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

Les mesures du pH de la solution (S_1) en fonction du volume de la solution titrante (S_2) versé conduisent à la courbe de l'**ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE (page 12/13)**.

A.4.1. À partir de la courbe figurant sur l'**ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE (page 12/13)**, déterminer, en justifiant, le volume V_{eq} de solution titrante (S_2) versé à l'équivalence.

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

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

Partie B - Dégradation du PLA

L'acide polylactique (PLA) utilisé dans l'emballage est un polymère biodégradable et biosourcé dont la formule chimique est donnée ci-dessous (**figure 2**) :

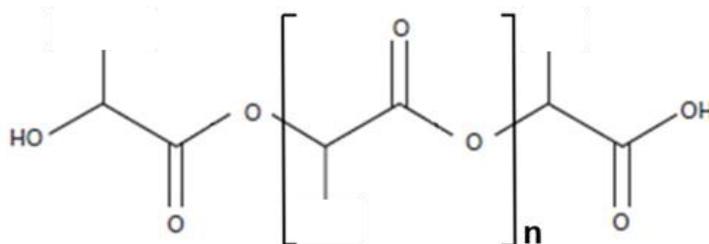


Figure 2 : Formule de l'acide polylactique (PLA)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse fréquemment utilisée pour l'étude des polymères afin de déterminer, par exemple, la présence d'impuretés.

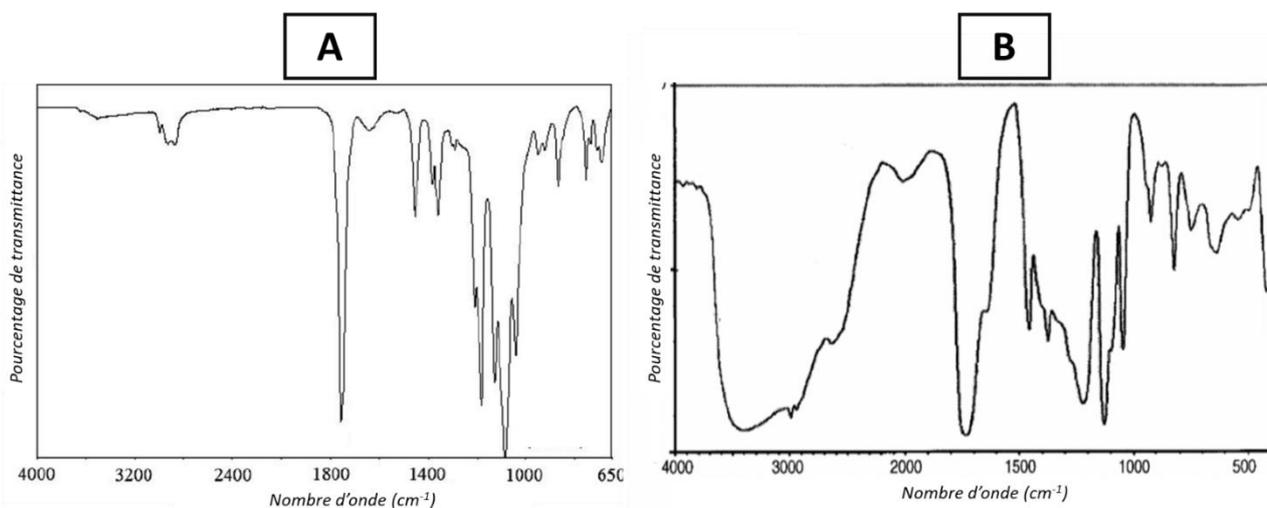
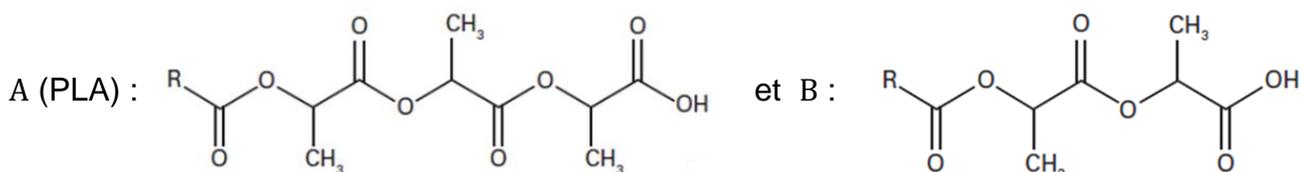


Figure 3 : Spectres infrarouge de l'acide lactique et du PLA

- B.1.** Attribuer chacun des deux spectres infrarouge A et B (**figure 3**) à une espèce chimique (acide lactique et PLA). Justifier la réponse.

L'acide polylactique (PLA) se dégrade en présence d'eau en libérant de l'acide lactique selon la transformation modélisée par la réaction d'équation : $A + H_2O \rightarrow B + \text{acide lactique}$, avec :



La cinétique de la transformation a été étudiée afin d'évaluer l'influence de la température (**figure 4**). La dégradation a été réalisée sous trois températures différentes avec une proportion en masse de PLA à l'état initial par rapport à l'eau de 10 %.

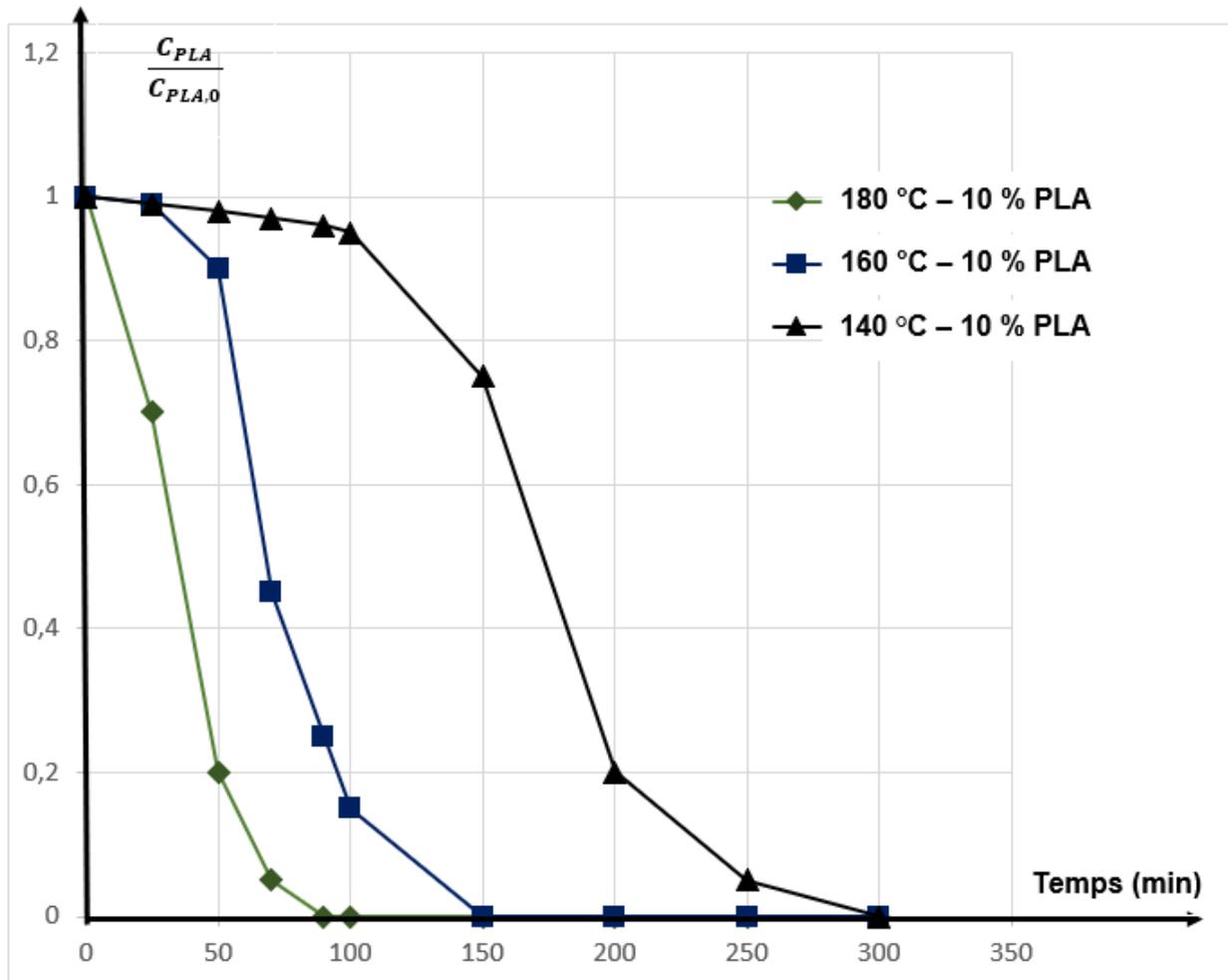


Figure 4 : Suivi de la concentration en masse de PLA au cours de la réaction

Source : d'après Kinetics of Hydrolytic Degradation of PLA, J. Polym. Environ., 2013

Le rapport $\frac{C_{PLA}}{C_{PLA,0}}$ correspond au rapport entre la concentration en masse de PLA au temps t et la concentration en masse initiale.

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

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

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

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

ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE (même non complétée)

EXERCICE I

Évolution du **pH** de la solution (S₁) en fonction du volume de solution titrante (S₂) versé

