

## 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  $V_{\text{eq}}$  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 :

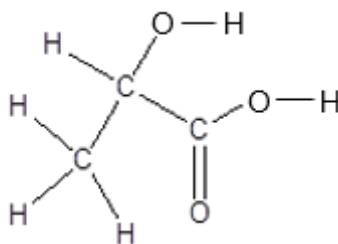
| Nom de l'indicateur | Zone de virage | Changement de couleur |
|---------------------|----------------|-----------------------|
| Bleu de bromophénol | 3,0 – 4,6      | jaune - bleu          |
| Hélianthine         | 3,1 – 4,4      | rouge - jaune         |
| Vert de bromocrésol | 3,8 – 5,4      | 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 $\text{cm}^{-1}$ ) | 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 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'erenmeyer 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)**.

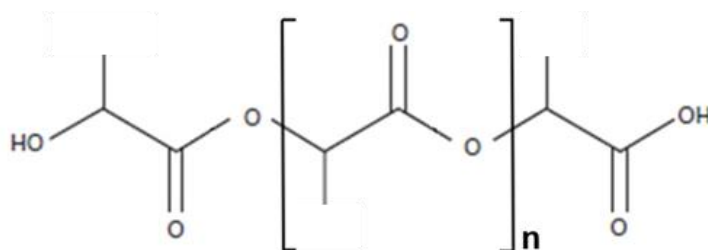
**A.4.1.** À partir de la courbe figurant sur l'**ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE (page 12/13)**, déterminer, en justifiant, le volume  $V_{\text{eq}}$  de solution titrante ( $S_2$ ) versé à l'équivalence.

**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.

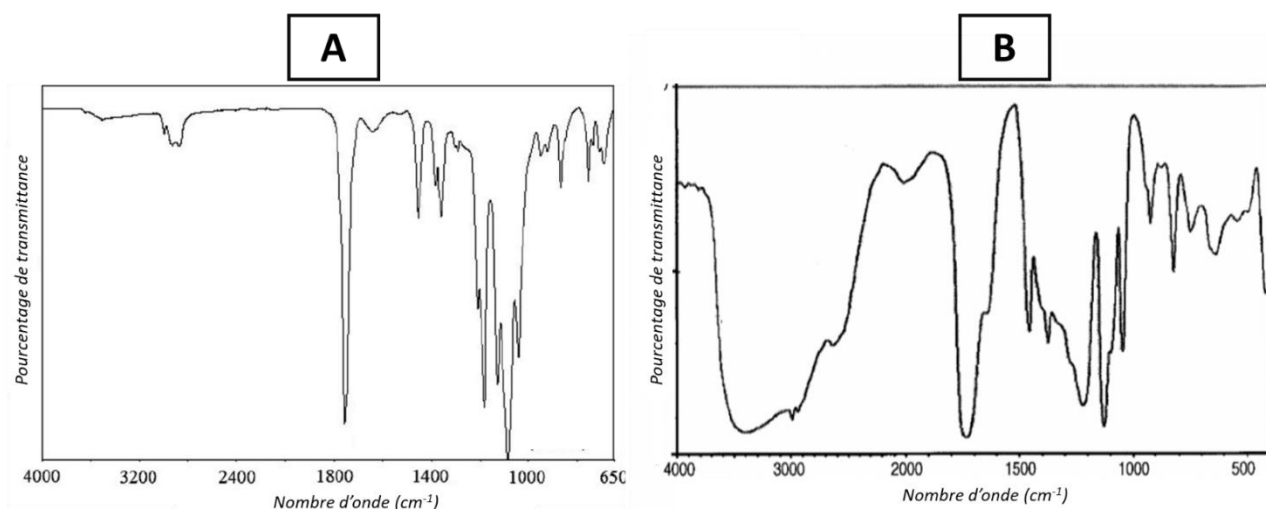
## Partie B - Dégradation du PLA

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)

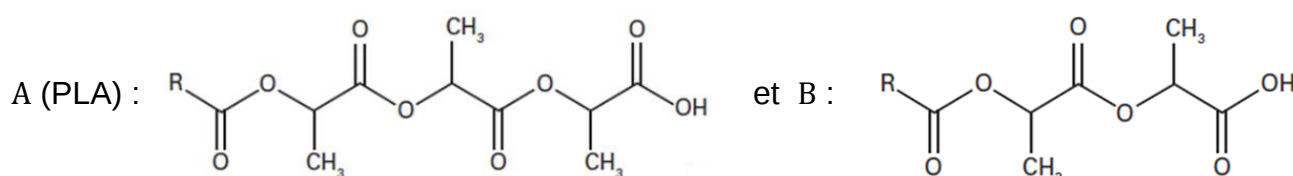
La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse fréquemment utilisée pour l'étude des polymères afin de déterminer, par exemple, la présence d'impuretés.



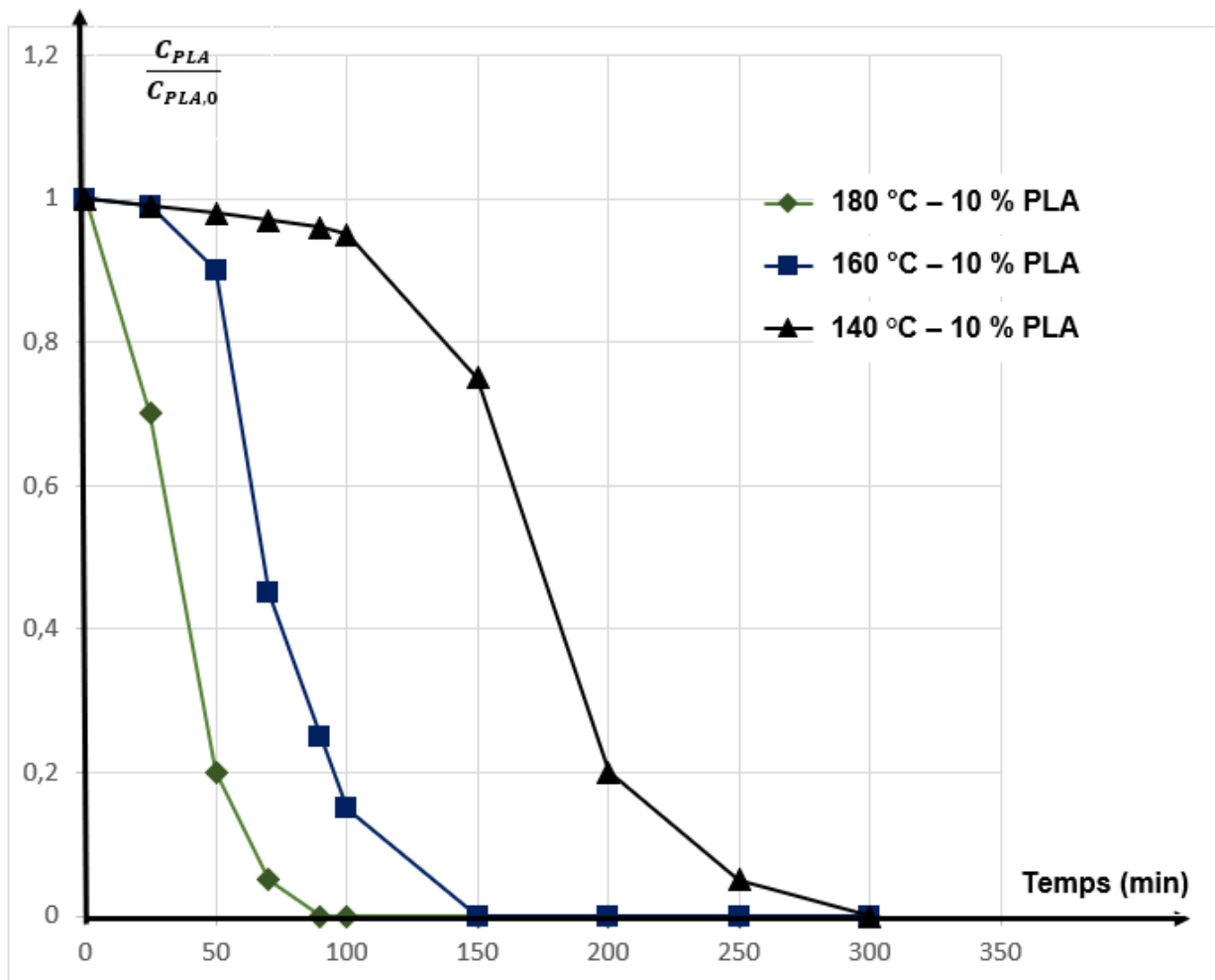
**Figure 3** : Spectres infrarouge de l'acide lactique et du PLA

- 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 ( $S_1$ ) en fonction du volume de solution titrante ( $S_2$ ) versé

