

Exercice 2 ; Détartrant

Ennemi numéro un des cafetières, le tartre s'y installe au quotidien. Il peut rendre ces machines inutilisables et altérer le goût du café. Pour préserver ces appareils, il est donc indispensable de les détartrer régulièrement.

Plusieurs fabricants d'électroménager recommandent d'utiliser des détartrants à base d'acide lactique ; en plus d'être efficace contre le tartre, cet acide est biodégradable et non corrosif pour les pièces métalliques se trouvant à l'intérieur des cafetières.

Après une étude de la réaction entre l'acide lactique et l'eau, on vérifiera par un titrage la teneur en acide lactique dans un détartrant et on s'intéressera à l'action de ce détartrant sur le tartre.

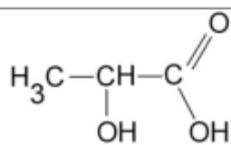
Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes les unes des autres.

1. L'acide lactique.

Le détartrant à base d'acide lactique est conditionné sous forme liquide dans un petit flacon. La notice d'utilisation indique qu'il faut verser la totalité de son contenu dans le réservoir de la cafetière et qu'il faut ajouter de l'eau.

Après ajout de l'eau, le pH de la solution aqueuse d'acide lactique vaut 1,9.

Données : Caractéristiques de l'acide lactique.

Formule semi-développée	Masse molaire	Constante d'acidité (à 25°C) du couple acide lactique / ion lactate noté AH/A ⁻
	M = 90,0 g.mol ⁻¹	K _A = 1,3 × 10 ⁻⁴

1.1. La molécule d'acide lactique

1.1.1 Ecrire la molécule d'acide lactique en représentation de Cram autour du 2^{ème} carbone de la molécule.

Entourer et nommer le groupe caractéristique responsable de l'acidité de la molécule.

1.1.2 Cette molécule est-elle chirale ? Justifier.

On note le carbone de droite n°1

1.1.3 Sur le spectre RMN donné en annexe : Attribuer à chaque signal, le groupe de protons équivalent sur le spectre

1.1.4. Sur le spectre IR donné en annexe et à l'aide du tableau n°1 de l'acide lactique, attribuer aux bandes d'absorption les liaisons correspondantes

1.2. Réaction de l'acide lactique avec l'eau

1.2.1 On note AH la molécule d'acide lactique. Écrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.

1.2.2 Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple acide lactique/ion lactate noté AH/A⁻.

1.2.3 Quelle est l'espèce qui prédomine dans la solution de détartrant ? Justifier à l'aide d'un diagramme de prédominance.

2. Titrage de l'acide lactique dans un détartrant

Sur l'étiquette de la solution commerciale de détartrant, on trouve les indications suivantes : «contient de l'acide lactique, 45 % en masse ».

Donnée : masse volumique du détartrant : ρ = 1,13 kg.L⁻¹.

Afin de déterminer la concentration molaire C en acide lactique apporté dans la solution de détartrant, on réalise un titrage acido-basique.

La solution de détartrant étant trop concentrée, on prépare par dilution une solution 10 fois moins concentrée (on note c_d la concentration de la solution diluée).

2.1. Dilution

On dispose des lots de verrerie A, B, C, D suivants :

Lot A	Lot B	Lot C	Lot D
Pipette jaugée 5,0 mL Bécher 50 mL Eprouvette 50 mL	Pipette jaugée 10,0 mL Fiole jaugée 1,000 L	Pipette jaugée 10,0 mL Fiole jaugée 100,0 mL	Eprouvette graduée 10 mL Fiole jaugée 100,0 mL

Choisir le lot de verrerie permettant de réaliser la dilution le plus précisément possible. Justifier l'élimination des trois autres lots de verrerie.

2.2. Titrage acido-basique

On réalise le titrage pH-métrique d'un volume $V_A = 5,0$ mL de solution diluée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient la courbe de la figure 2 en annexe.

L'équation de la réaction support du titrage est la suivante : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
(on note AH la molécule d'acide lactique).

2.2.1 Déterminer graphiquement sur la figure 2 en annexe, le volume V_E de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

2.2.2 En précisant la démarche suivie, calculer la concentration c_d en acide lactique dans la solution diluée.

2.2.3 En déduire la valeur de la concentration molaire C en acide lactique dans le détartrant.

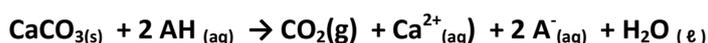
2.2.4 Calculer la masse d'acide lactique présente dans 1,00 L de détartrant.

2.2.5 Montrer que le pourcentage massique d'acide lactique présent dans le détartrant est cohérent avec l'indication de l'étiquette.

3. Action du détartrant sur le tartre

Dans cette partie, on cherche à évaluer le temps nécessaire à un détartrage efficace, en étudiant la cinétique d'une transformation réalisée au laboratoire.

Le tartre est essentiellement constitué d'un dépôt solide de carbonate de calcium de formule CaCO_3 . Lors du détartrage, l'acide lactique réagit avec le carbonate de calcium suivant la réaction d'équation :



Dans la cafetière, on verse la solution de détartrant de telle sorte que l'acide lactique soit en excès par rapport au carbonate de calcium. On mesure la surpression due au dioxyde de carbone produit lors de la réaction qui se déroule à la température constante de 298 K. Cette surpression est équivalente à la pression du dioxyde de carbone seul dans le ballon. On détermine ainsi l'avancement x de la réaction au cours du temps.

Voir figure 3 en annexe.

3.1. A partir de la figure 3 page 11, déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} . Un tracé doit apparaître sur la figure 3.

3.2. En déduire la valeur de la masse m de carbonate de calcium présent dans la cafetière.

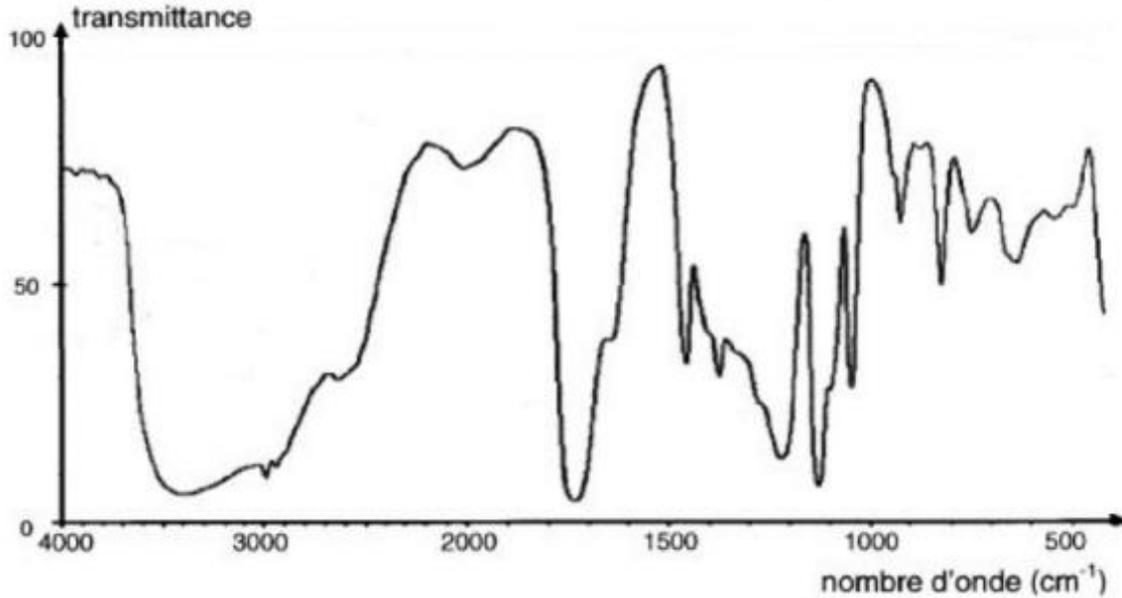
Données : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

3.3. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. La méthode doit apparaître sur la figure 3 annexe.

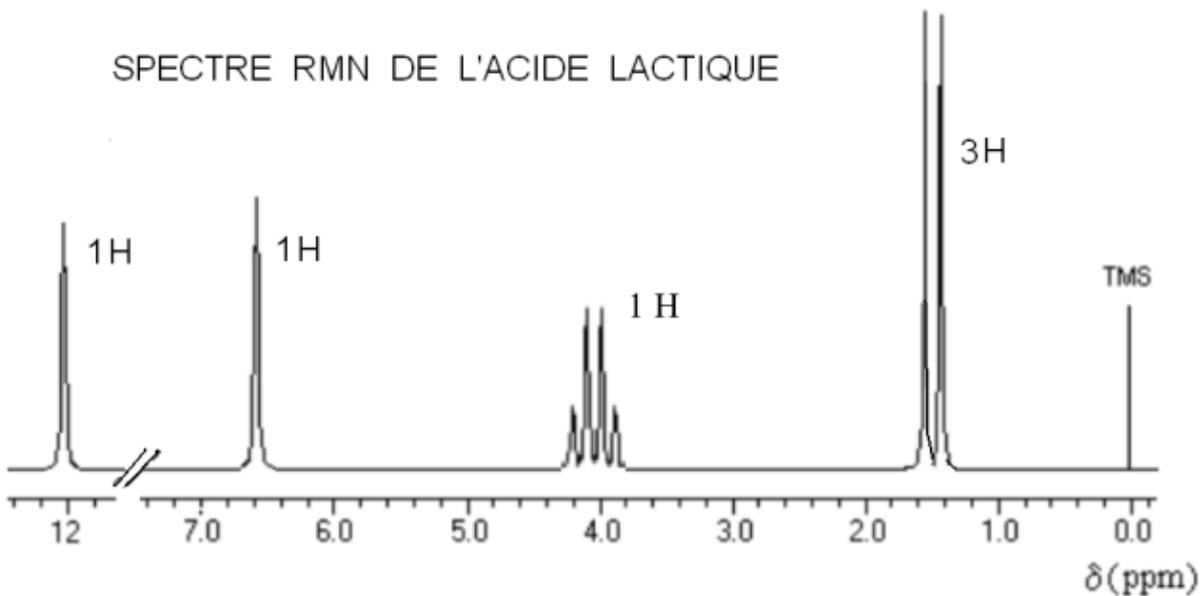
3.4. Lors du détartrage d'une cafetière, le mode d'emploi proposé conduit à utiliser une solution un peu plus concentrée en acide lactique et à chauffer cette solution. Quelle est la conséquence sur la durée de détartrage ?

Annexe

SPECTRE IR DE L'ACIDE LACTIQUE



SPECTRE RMN DE L'ACIDE LACTIQUE



Les valeurs de H indiquées sur le spectre RMN correspondent à la hauteur des paliers de la courbe d'intégration

Spectre Infrarouge : Tableau de données des nombres d'onde σ en fonction des liaisons chimiques

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
-O-H _{libre}	3 580 à 3 650	F ; fine
-O-H _{lié}	3 200 à 3 400	F ; large
N - H	3 100 à 3 500	M
$\text{>C}_{\text{m}}\text{-H}$ _{alcène}	3 000 à 3 100	M
$\text{-C}_{\text{tét}}\text{-H}$	2 800 à 3 000	F
$\text{>C}_{\text{m}}\text{-H}$ _{aldéhyde}	2 750 à 2 900	M
-O-H _{acide carboxylique}	2 500 à 3200	F ; large

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
>C=O _{ester}	1 700 à 1 740	F
>C=O _{aldéhyde ; cétone}	1 650 à 1 750	F
>C=O _{acide}	1 680 à 1 710	F
>C=C<	1 625 à 1 685	M
$\text{-C}_{\text{tét}}\text{-H}$	1 415 à 1 470	F
C _{tét} - O	1 050 à 1 450	F
C _{tét} - C _{tét}	1 000 à 1 250	F

Tableau n°1

Fig.2 Courbes d'évolution de pH et de $\frac{dpH}{dV_B}$ en fonction de V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé.

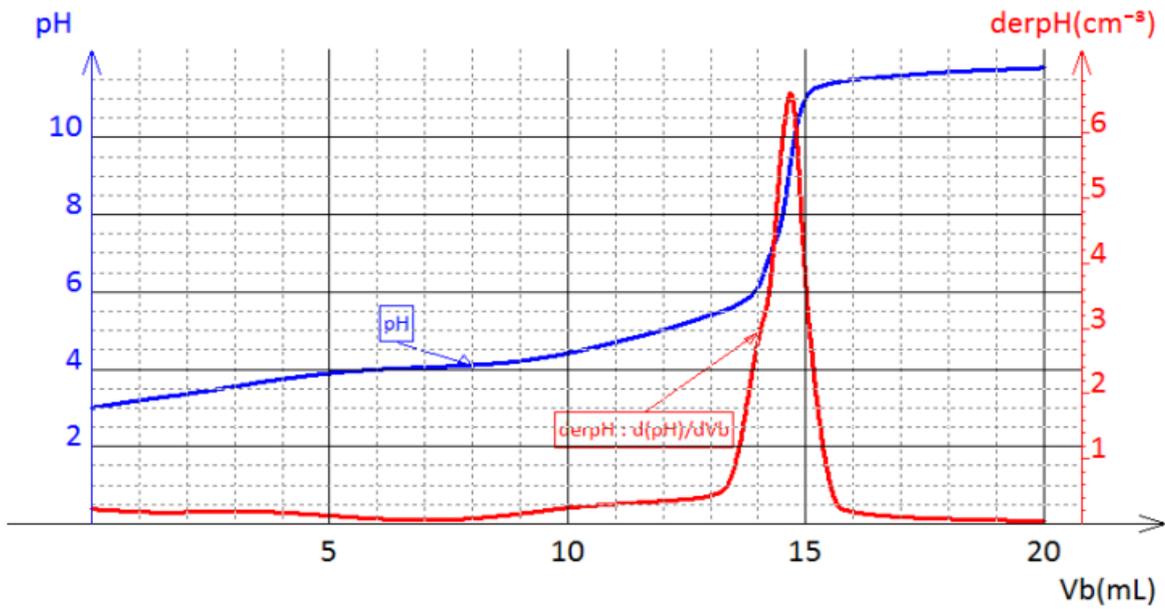
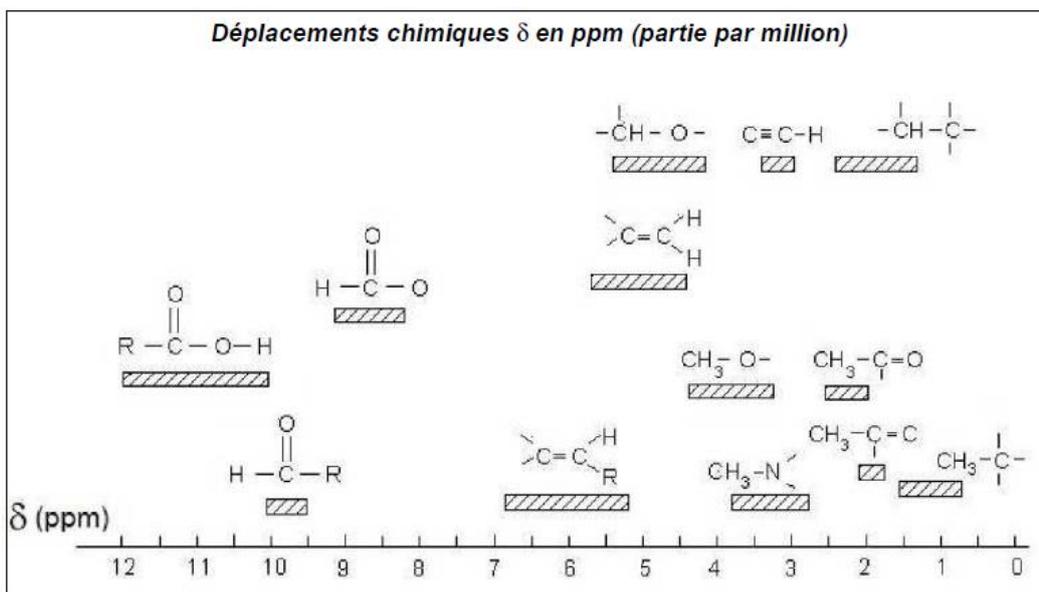
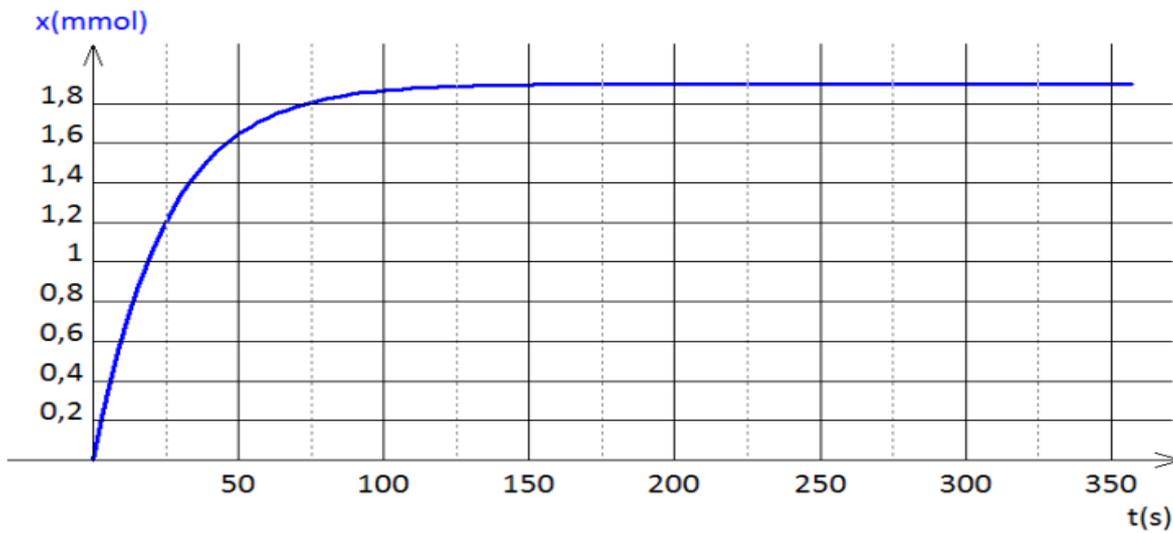


Figure 3. Courbe de l'évolution de l'avancement au cours du temps



Doc.4

Correction exercice 2 Détartrant à base d'acide lactique

1. L'acide lactique

1.1. La molécule d'acide lactique

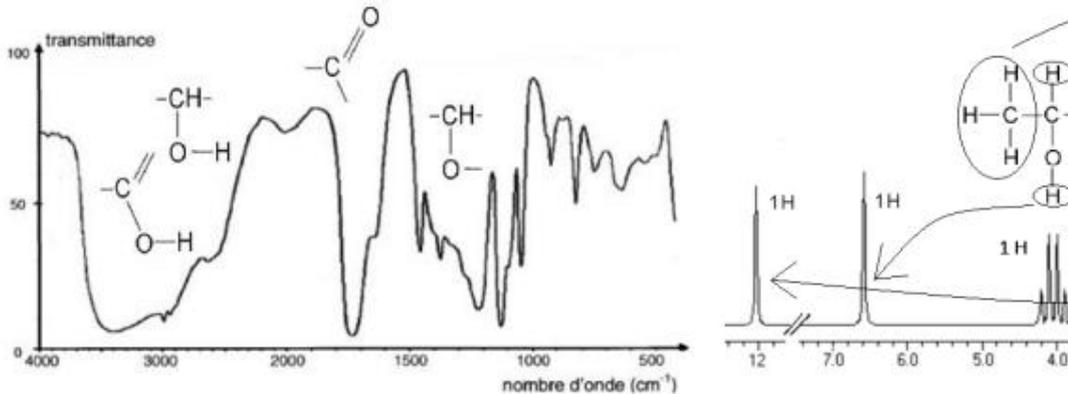
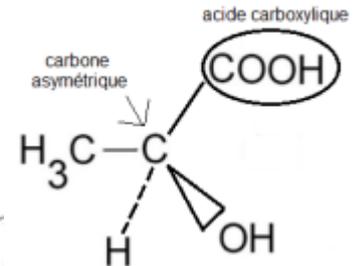
1.1.1 Représentation de Cram avec la fonction acide carboxylique :

1.1.2 L'acide lactique a pour nom Acide 2-hydroxypropanoïque.

1.1.3 Cette molécule est chirale car elle a un carbone asymétrique ; Il existe donc une molécule, image à travers un miroir mais non superposable à l'acide lactique.

1.1.4 Le spectre IR montre les liaisons O-H à $3\ 200\text{ cm}^{-1}$, O-H acide à $3\ 200\text{ cm}^{-1}$, C-O à $1\ 220\text{ cm}^{-1}$ et C=O acide à $1\ 700\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre RMN possède 4 signaux donc 4 groupes d'H ; 3 groupes ont 1 seul H et un avec 3 H (courbe d'intégration) ; Le groupe à 3 H est un doublet, il possède 1 H voisin, le quadruplet possède 3 H voisins, etc...

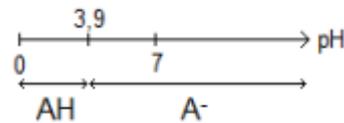


1.2. Réaction de l'acide lactique avec l'eau

1.2.1 L'équation est : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

1.2.2 L'expression de la constante d'acidité K_A est ici :

$$K_A = \frac{[\text{A}^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{AH}]}$$



1.2.3 Lorsque $\text{pH} = 1,9$, l'espèce qui prédomine est AH.

En effet, on obtient le rapport entre base conjuguée et acide :

$$\frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{AH}]} = 10^{(\text{pH} - \text{pK}_A)} = 10^{(1,9 - 3,9)} = 10^{-2}$$

L'acide AH est 10^2 fois plus nombreux que sa base A^{-} .

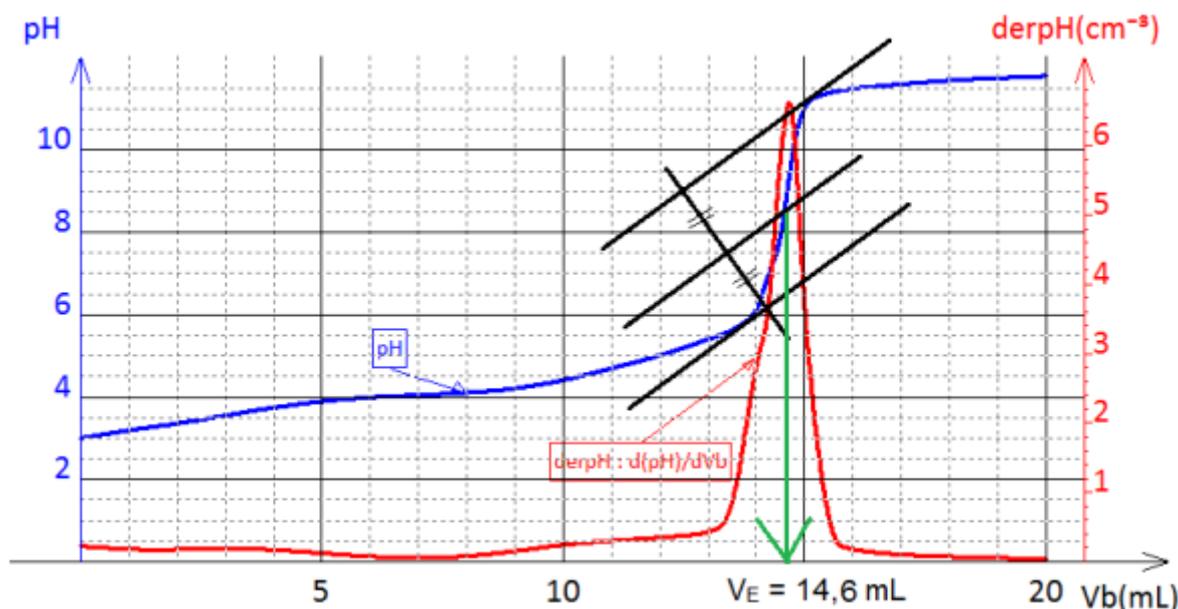
On pouvait aussi utiliser l'échelle des pH avec $\text{pK}_A = -\log(1,3 \cdot 10^{-4}) = 3,9$

2. Dilution

2.1. Pour préparer par dilution une solution 10 fois moins concentrée, il faut un rapport de 10 entre le volume de la solution fille à préparer (solution diluée dans une fiole jaugée) et le volume de la solution mère à prélever (avec une pipette jaugée pour le plus de précision). Seul le lot C convient

2.2. Titrage acido-basique

2.2.1 On utilise la méthode des tangentes parallèles ou celle du point d'inflexion (max de la dérivée). Dans les deux cas, on obtient un volume $V_E = 14,6\text{ mL}$



2.2.2 A l'équivalence, les réactifs AH présent (espèce titrée) et HO^- versé (espèce titrante) sont en proportions stœchiométriques. Soit $n_{AH} = n_{HO^-}$. On en déduit : $C_d \times V_A = C_B \times V_E$, puis, $C_d = C_B \times V_E / V_A$
 A.N.: $c d = 0,20 \times 14,6 \cdot 10^{-3} / 5,0 \cdot 10^{-3} = 0,584 \approx 0,58 \text{ mol.L}^{-1}$

2.2.3 Dans le détartrant, la concentration molaire en AH vaut $C = 10 \times C_d$ soit $C = 10 \times 0,58 = 5,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2.4 Dans un litre de détartrant, il y a 5,8 mol d'AH, dont la masse représente $m = n \times M_{AH}$

A.N. : $m = 5,8 \times 90 = 522 \text{ g} \approx 5,2 \cdot 10^2 \text{ g} = 5,2 \cdot 10^{-1} \text{ kg}$.

2.2.5 Le pourcentage massique (%m) correspond au rapport de la masse d'AH sur la masse de détartrant contenu dans le même volume de solution (par exemple 1 L) : $\%m = 5,2 \cdot 10^{-1} / 1,13 \times 100 = 46 \%$. (0,5 point)
 Cette valeur est cohérente avec celle indiquée (45 %) avec un écart relatif de 2,2 %.

3. Action du détartrant sur le tartre

3.1. Lorsque l'avancement est maximal, on a $x_{\max} = 1,9 \text{ mmol}$.

3.2. Lorsque la réaction s'arrête, il n'y a plus de tartre (ou $CaCO_3$) ; il s'agit donc du réactif limitant pour lequel on a

$n - x_{\max} = 0$ soit $n = x_{\max} = 1,9 \text{ mmol}$. La masse correspondante vaut $m = n \times M$ avec $M = 40,1 + 12,0 + 16,0 \times 3$;

A.N.: $m = 1,9 \cdot 10^{-3} \times 100,1 = 0,19 \text{ g}$.

3.3. Graphiquement, le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = 20 \text{ s}$.

3.4. Ces deux facteurs favorisent le nombre de chocs efficaces entre réactifs, accélérant la réaction chimique.

Ainsi, la durée de la réaction s'en trouvera réduite, donc $t_{1/2}$ sera plus faible. La conséquence en est que le détartrage sera plus rapide

