étude d'une lotion capillaire

Bac S 2016 Liban (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 L'alcool dénaturé étant essentiellement de l'éthanol, interpréter la grande miscibilité de l'eau et de l'alcool.

Données utiles $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C}) \approx \chi(\mathrm{H})$

L'éthanol $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$ possède un groupe hydroxyle. L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison $\mathrm{O-H}$ est polarisée : O porte une charge partielle δ^- et H une charge partielle δ^+. Les liaisons $\mathrm{O-H}$ de l'eau sont polarisées de la même façon.

Des liaisons hydrogène s'établissent donc entre l'atome H (lié à O) d'une molécule et l'atome O, porteur de doublets non liants, d'une molécule voisine, aussi bien eau-éthanol qu'eau-eau.

> Eau et éthanol sont deux molécules polaires qui se lient par liaisons hydrogène : elles se mélangent en toutes proportions.

PIÈGE
Écrire seulement « les deux molécules sont polaires ». L'argument attendu est la liaison hydrogène, justifiée par la polarisation de $\mathrm{O-H}$ à partir des électronégativités données.

1.2 Donner la composition chimique de chacune des deux phases de la lotion.

Données utiles tableau des solubilités dans l'eau et dans le pétrole ; liste des ingrédients

Chaque ingrédient se trouve dans la phase où sa solubilité est forte.

- Alcool et chlorure de sodium : solubilité forte dans l'eau, faible dans le pétrole.
- Chlorophylle, camphre et huiles essentielles : solubilité forte dans le pétrole, faible ou nulle dans l'eau.

> Phase hydroalcoolique : eau, alcool dénaturé (éthanol), chlorure de sodium. Phase huileuse : pétrole léger, chlorophylle, camphre, huiles essentielles.

COMPRENDRE
Le chlorure de sodium est un solide ionique : il se dissout dans un solvant polaire comme l'eau. Les espèces peu polaires (camphre, huiles essentielles) préfèrent le pétrole, mélange d'hydrocarbures apolaires.

1.3 Comparer, en argumentant, la densité de la phase hydroalcoolique à celle de la phase huileuse.

La chlorophylle, qui colore en vert, est dissoute dans le pétrole : la phase verte est la phase huileuse. Sur la photographie, elle se trouve au-dessus et occupe un petit volume, ce qui s'accorde avec les 7 % annoncés.

Or, de deux liquides non miscibles, celui qui surnage est le moins dense.

> La phase hydroalcoolique, située en dessous, est plus dense que la phase huileuse.

PIÈGE
Affirmer « l'huile est moins dense que l'eau » sans s'appuyer sur le document. La réponse argumentée demande d'identifier la phase verte grâce à la chlorophylle, puis d'utiliser sa position.

1.4 Proposer une méthode pour séparer les deux phases, puis pour vérifier les pourcentages en volume annoncés, en précisant la verrerie.

Données utiles flacon de 300 mL ; phase huileuse 7 % ; phase hydroalcoolique 93 %

Séparation par décantation :

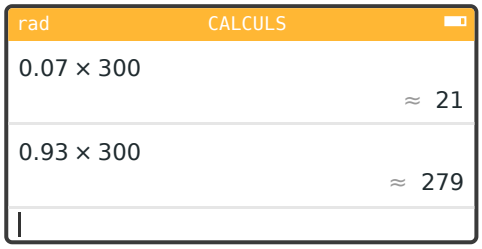
- verser tout le flacon dans une ampoule à décanter de 500 mL, robinet fermé, et laisser reposer jusqu'à ce que la surface de séparation soit nette ;
- ôter le bouchon, ouvrir le robinet et faire couler la phase inférieure, hydroalcoolique, dans une éprouvette graduée de 500 mL ; fermer le robinet à la surface de séparation ;
- recueillir la phase huileuse dans une éprouvette graduée de 25 mL.

Vérification : lire les volumes V_{hydro} et V_{huile}, puis calculer $\frac{V_{huile}}{V_{hydro}+V_{huile}}$ et $\frac{V_{hydro}}{V_{hydro}+V_{huile}}$.

On attend $V_{huile} = 0{,}07 \times 300 = 21$ mL et $V_{hydro} = 279$ mL, soit 7 % et 93 %.

MÉTHODE
Choisir chaque éprouvette juste au-dessus du volume à mesurer : 21 mL lus dans une éprouvette de 500 mL seraient bien trop imprécis.

À LA CALCULATRICE



2.1 À quelle famille de composés organiques appartient le camphre ?

La formule topologique montre un groupe carbonyle C=O dont le carbone est lié à deux autres atomes de carbone du cycle.

Le camphre est une cétone.

PIÈGE
Confondre avec un aldéhyde : dans un aldéhyde, le carbone du groupe carbonyle est en bout de chaîne et porte un atome d'hydrogène. Ici il est engagé dans un cycle.

2.2 Rédiger le protocole de la chromatographie sur couche mince (matériel, produits, sécurité) et indiquer le résultat attendu.

Données utiles éluant : cyclohexane et éthanoate d'éthyle ; révélation au diiode ; pictogrammes de sécurité

Sécurité : l'éluant est inflammable et les trois produits sont nocifs ou irritants et dangereux pour la santé. On travaille sous hotte, loin de toute flamme, avec blouse, lunettes et gants ; les déchets vont dans un bidon de récupération, car le cyclohexane et le diiode sont dangereux pour l'environnement.

Matériel et produits : cuve à chromatographie avec couvercle, plaque de silice, crayon à papier, règle, deux capillaires, pince, cuve à diiode ; éluant, phase huileuse de la lotion, solution de camphre pur (référence).

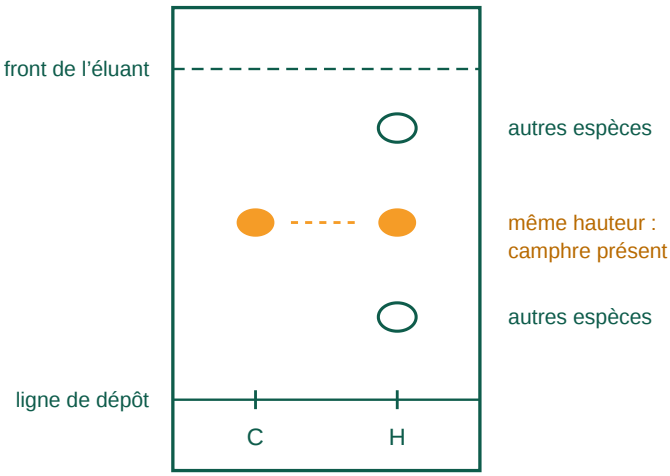
Protocole :

- verser environ 1 cm d'éluant dans la cuve et la fermer pour la saturer en vapeurs ;
- tracer au crayon la ligne de dépôt à 1,5 cm du bas de la plaque, au-dessus du niveau de l'éluant ;
- déposer sur cette ligne, avec un capillaire chacun, une goutte de camphre de référence (C) et une goutte de phase huileuse (H) ;
- placer la plaque dans la cuve, refermer et laisser monter l'éluant jusqu'à 1 cm du haut ;
- sortir la plaque, marquer le front de l'éluant, laisser sécher sous la hotte ;
- placer la plaque dans la cuve à diiode avec la pince, puis entourer les taches.

Résultat attendu : le dépôt H donne plusieurs taches, dont une à la même hauteur que la tache unique de C. La phase huileuse contient donc du camphre.

PIÈGE
Oublier le dépôt de référence : sans camphre pur sur la même plaque, aucune tache ne peut être identifiée. Tracer la ligne au stylo est aussi une faute, l'encre migrerait avec l'éluant.

COMPRENDRE
Le nombre et la position des autres taches de H sur le schéma sont arbitraires : seule compte la tache alignée avec celle de C. Le camphre est incolore, d'où la révélation au diiode.



2.2 · Chromatogramme attendu après révélation au diiode

3.1 Avec quelle verrerie a-t-on prélevé le volume d'essai $V_{ESSAI} = 10{,}0$ mL ?

Le volume est donné au dixième de millilitre : il faut une verrerie de précision.

Une pipette jaugée de 10,0 mL, munie d'un dispositif d'aspiration (propipette).

COMPRENDRE
Ce volume intervient directement dans le calcul final. Une éprouvette graduée, bien moins précise, dégraderait le résultat du titrage.

3.2 Donner deux arguments justifiant l'ajout d'environ 200 mL d'eau distillée à la prise d'essai.

- Avec 10 mL seulement, la cellule du conductimètre ne serait pas immergée : l'eau ajoutée donne un volume suffisant pour la mesure et l'agitation.
- Le volume du mélange devient grand devant le volume de solution titrante versé (20 mL au plus) : il reste presque constant, la dilution est négligeable et le graphe $\sigma = f(V)$ est formé de portions de droites.

L'eau sert à immerger la cellule et à rendre la dilution négligeable ; elle n'apporte aucun ion chlorure, le volume à l'équivalence est inchangé.

COMPRENDRE
Le volume d'eau est « environ » 200 mL : il n'intervient pas dans le calcul, une éprouvette suffit. Seule la quantité d'ions chlorure prélevée compte.

3.3 Interpréter qualitativement le changement de pente observé sur le graphe $\sigma = f(V)$.

Données utiles λ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: Na^+ 5,01 ; Cl^- 7,63 ; Ag^+ 6,19 ; NO_3^- 7,14

Les ions Na^+ sont spectateurs : leur quantité ne varie pas.

Avant l'équivalence, les ions Ag^+ versés sont entièrement consommés par les ions Cl^- et forment un solide, qui ne conduit pas. Chaque ion Cl^- disparu est remplacé par un ion NO_3^-, moins conducteur ($7{,}14 < 7{,}63$) : σ diminue.

Après l'équivalence, tous les ions Cl^- ont réagi : les ions Ag^+ et NO_3^- versés s'accumulent dans le bécher, σ augmente.

La pente, négative tant que Ag^+ est le réactif limitant, devient positive quand il est en excès : la rupture de pente marque l'équivalence.

COMPRENDRE
D'après les valeurs de λ, la baisse devrait être lente et la hausse rapide. La courbe du sujet montre l'inverse : elle ne s'accorde pas avec les données, mais le raisonnement et le repérage de l'équivalence restent valables.

MÉTHODE
Pour chaque portion, lister les ions présents et dire lesquels apparaissent, disparaissent ou restent, puis comparer les λ de ceux qui s'échangent.

3.4 Rappeler la définition de l'équivalence d'un titrage.

L'équivalence est l'état du système pour lequel le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Autre formulation acceptée : l'équivalence correspond au changement de réactif limitant. Avant, c'est le réactif titrant ; après, c'est le réactif titré.

3.5 L'étiquette indique un pourcentage massique en chlorure de sodium voisin de 0,1 % dans la phase hydroalcoolique. Cette information est-elle exacte ?

Données utiles $C = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{ESSAI} = 10{,}0\ \text{mL}$; $\rho = 975\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23{,}0$ et $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Volume à l'équivalence : on trace les deux droites qui prolongent les points situés de part et d'autre de la rupture de pente ; elles se coupent en $V_{eq} \approx 7{,}8$ mL.

À l'équivalence, d'après $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$: $n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$, soit $C_{Cl} \times V_{ESSAI} = C \times V_{eq}$.

$$C_{Cl} = \frac{C \times V_{eq}}{V_{ESSAI}} = \frac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 7{,}8}{10{,}0} = 1{,}56 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Un ion Cl^- provient d'une entité NaCl : la concentration en chlorure de sodium dissous vaut aussi C_{Cl}, avec $M(\text{NaCl}) = 23{,}0 + 35{,}5 = 58{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour un volume V de phase hydroalcoolique : $m_{NaCl} = C_{Cl} \times V \times M(\text{NaCl})$ et $m_{solution} = \rho \times V$, donc

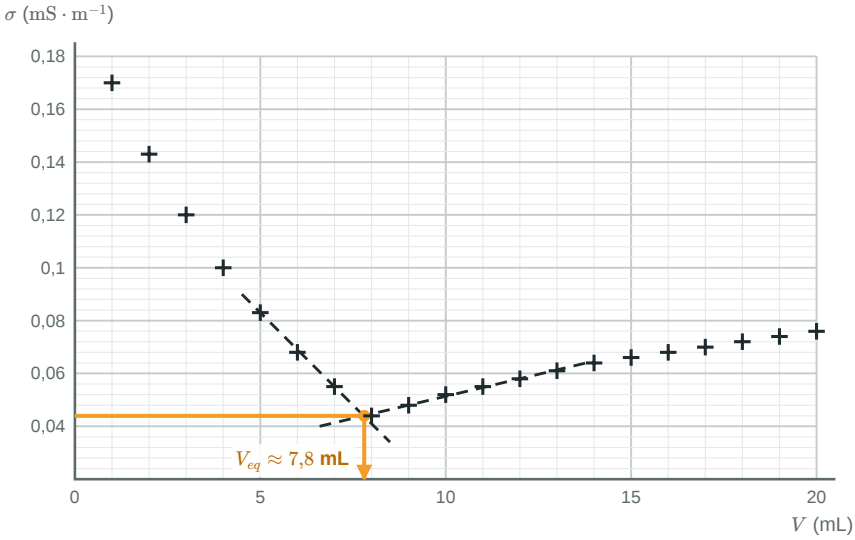
$$P = \frac{m_{NaCl}}{m_{solution}} = \frac{C_{Cl} \times M(\text{NaCl})}{\rho} = \frac{1{,}56 \times 10^{-2} \times 58{,}5}{975} = 9{,}4 \times 10^{-4}$$

$P \approx 0{,}094$ %, valeur qui s'arrondit à 0,1 % : l'indication de l'étiquette est exacte.

PIÈGE
Diviser par $V_{ESSAI} + 200$ mL. L'eau ajoutée n'apporte pas d'ions chlorure : la quantité titrée est celle des 10,0 mL prélevés.

COMPRENDRE
V_{eq} est lu à deux chiffres significatifs : le résultat final en porte deux. L'écart relatif avec l'étiquette, $\frac{0{,}1 - 0{,}094}{0{,}1} \approx 6$ %, est compatible avec l'imprécision de cette lecture graphique.

MÉTHODE
Les points ne sont pas alignés loin de l'équivalence. Tracer chaque droite sur les points les plus proches de la rupture de pente, puis lire l'abscisse de leur intersection.



3.5 · Courbe de titrage du sujet, avec les deux droites et la lecture du volume à l'équivalence

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{2.00 \times 10^{-2} \times 7.8}{10.0} \approx 0.0156$

$23.0 + 35.5 \approx 58.5$

$\frac{1.56 \times 10^{-2} \times 58.5}{975} \times 100 \approx 0.0936$