Exercice 1

EXERCICE 1 : ÉTUDE D'UN VERNIS À ONGLES (9 POINTS)

Les vernis à ongles vont le plus souvent servir à embellir l'ongle en lui conférant plus de brillance et en le colorant. La formulation d'un vernis est pensée en amont pour en faciliter l'usage pour le consommateur, en permettant une application facile, avec un séchage rapide par polymérisation ou évaporation.

Pour cela, les fabricants utilisent plusieurs types de substances :

- un agent filmogène, le plus souvent de la nitrocellulose, inflammable ;
- des résines qui donnent le brillant et l'adhérence ;
- des plastifiants pour rendre la matière flexible ;
- pour la couleur, des pigments minéraux ou organiques et des nacres naturelles ou synthétiques ;
- des solvants pour solubiliser les composants et diminuer le temps de séchage par évaporation du vernis.

Serrero, Chloé. Vernis cosmétiques : substances dangereuses pour la santé et formulations alternatives. Thèse de doctorat en pharmacie, Université de Bordeaux, 2023.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la synthèse de l'éthanoate d'éthyle, couramment utilisé comme solvant dans la formulation des vernis, puis de déterminer le pourcentage massique d'un pigment dans un vernis.

1. Étude d'une synthèse au laboratoire d'un solvant pour vernis

Dans les vernis classiques, l'éthanoate de butyle et l'éthanoate d'éthyle sont majoritairement utilisés comme solvant.

La formule topologique de l'éthanoate d'éthyle est représentée ci-dessous :

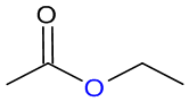
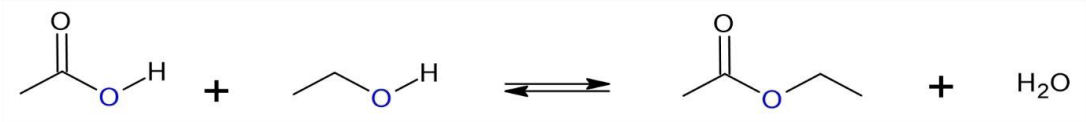


Figure 1. Formule de l'éthanoate d'éthyle

Q.1. Représenter la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle. Entourer le groupe caractéristique présent dans cette molécule et nommer la famille fonctionnelle associée.

L'éthanoate d'éthyle est formé à partir de l'acide éthanoïque et de l'éthanol, selon la transformation chimique modélisée par la réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :



Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer

Exercice 1

Le mécanisme réactionnel de la synthèse de l'acétate d'éthyle est modélisé par plusieurs actes élémentaires, dont le premier est représenté sur la figure 2.

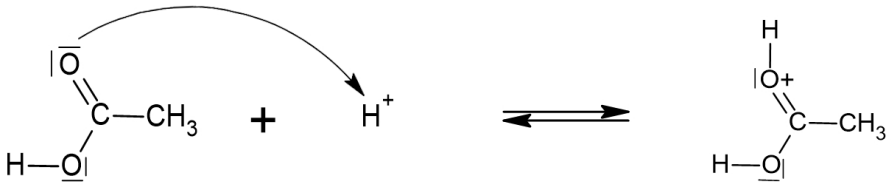


Figure 2. Première étape du mécanisme réactionnel

Q.2. Justifier le sens de la flèche courbe de la figure 2.

L'éthanoate d'éthyle peut être synthétisé dans un laboratoire au lycée en suivant les étapes du protocole expérimental décrit ci-dessous :

Étape 1 - Introduire dans un ballon un volume d'éthanol V_1 = 11,7 mL. Sous la hotte, ajouter V_2 = 14,3 mL d'acide éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Mettre quelques grains de pierre ponce dans le ballon et chauffer à reflux pendant environ 15 minutes, en surveillant le chauffage.

Étape 2 - Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant puis dans un bain d'eau froide. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter puis ajouter environ 50 mL d'eau salée. Agiter prudemment en dégazant régulièrement. Laisser décanter, puis éliminer la phase aqueuse.

Étape 3 - Pour neutraliser le reste d'acide, ajouter à la phase organique 60 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HCO_3^-{}_{(aq)}$) de concentration en quantité de matière de 1 mol·L^{-1}. Laisser dégazer et décanter puis éliminer la phase aqueuse. Recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.

Données :

- Données physico-chimiques de quelques espèces impliquées dans le protocole expérimental :

	Acide éthanoïque **CH_3COOH**	Éthanol **C_2H_5OH**	Éthanoate d'éthyle **$CH_3COOC_2H_5$**	Acide sulfurique **H_2SO_4**	Eau salée utilisée
Pictogrammes de sécurité					
Masse molaire (g·mol^{-1})	60,0	46,1	88,1	98,0	
Masse volumique (g·mL^{-1}) à 20°C	1,05	0,789	0,902		1,15
Température d'ébullition (°C)	118	78,4	77,1		
Température de fusion (°C)	16,6	– 117	– 83,6		
Solubilité dans l'eau	Très grande	Très grande	87 g·L^{-1} à 20 °C	Très grande	
Solubilité dans l'eau salée	Très grande	Très grande	Presque nulle	Très grande	

- Couples acido-basiques: CO_2,$H_2O_{(aq)}$ / $HCO_3^-{}_{(aq)}$, $CH_3COOH_{(aq)}$ / $CH_3COO^-{}_{(aq)}$.

Exercice 1

Q.3. Définir un catalyseur et justifier le fait que l'acide sulfurique ajouté dans l'étape 1 peut jouer ce rôle.

Q.4. Indiquer l'étape qui, parmi les trois étapes du protocole expérimental, correspond à une extraction.

Q.5. Schématiser l'ampoule à décanter après la décantation de l'étape 2, et indiquer les espèces chimiques présentes dans chacune des deux phases. Justifier.

Q.6. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation acido-basique entre les ions hydrogénocarbonate $HCO_3^-(aq)$ et l'acide éthanoïque qui se déroule dans l'étape 3 du protocole expérimental et nommer le gaz formé.

La synthèse réalisée a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à V_{ester} = 12,0 mL.

Q.7. Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse, sachant que l'acide éthanoïque est en excès.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche, même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et doit donc être correctement présentée.

Q.8. Choisir la ou les bonne(s) proposition(s) permettant d'augmenter le rendement de cette synthèse. Justifier.

Proposition A : ajouter de l'éthanol en excès aux 14,3 mL d'acide éthanoïque.

Proposition B : doubler le volume d'acide sulfurique.

Proposition C : éliminer l'eau produite au cours de la réaction.

2. Détermination du pourcentage massique du pigment dans un vernis

Parmi les pigments couramment utilisés pour colorer les vernis à ongles, on trouve l'oxyde de fer (III), de formule Fe_2O_3. Ce composé minéral de couleur rouge doit être présent avec un pourcentage massique de 5 % pour avoir un pouvoir couvrant optimal.

L'étude quantitative permettant de déterminer le pourcentage massique d'oxyde de fer (III) dans un vernis à ongles est réalisée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique. Dans les conditions de l'expérience, on transforme les ions $Fe^{3+}(aq)$ en ions $Fe^{2+}(aq)$ que l'on dose.

Le dosage se déroule en trois étapes :

Étape 1 : préparation de la gamme d'étalonnage ;

Étape 2 : réalisation de la courbe d'étalonnage à l'aide de mesures spectrophotométriques ;

Étape 3 : préparation de l'échantillon et mesure de son absorbance.

Exercice 1

Étape 1 : préparation de la gamme d'étalonnage des solutions en ions $Fe^{2+}(aq)$.

La gamme d'étalonnage est réalisée à partir d'une solution mère S_0, de concentration en quantité de matière en ions $Fe^{2+}(aq)$: $C_0 = 3{,}58 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}.

Pour obtenir une gamme d'étalonnage colorée, une solution d'orthophénantroline a été ajoutée aux solutions d'ions $Fe^{2+}(aq)$.

Pour préparer chaque solution étalon S_i, un volume V_i est prélevé de la solution mère S_0 auquel sont ajoutés une solution d'orthophénantroline et de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume total de 50,0 mL.

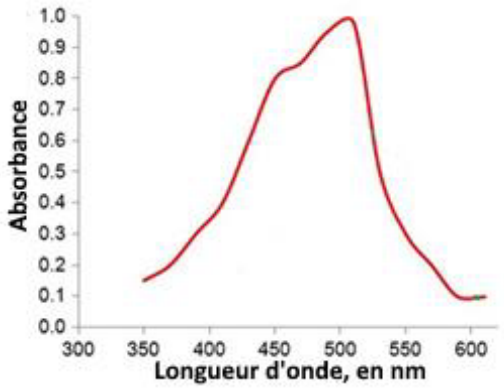
Solution étalon S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
V_i en mL de solution S_0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

Q.9. Indiquer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution étalon S_5 à partir de la solution mère S_0, puis calculer la valeur de sa concentration en quantité de matière C_5.

Étape 2 : réalisation de la courbe d'étalonnage.

Données :

- Spectre d'absorption d'une solution d'ions $Fe^{2+}(aq)$ en présence d'orthophénantroline :



Source : d'après *Vakh, C., et al. (2015). Simultaneous determination of iron (II) and ascorbic acid in pharmaceuticals. Journal of Pharmacological and Toxicological Methods, 73(1), 56–62.*

Q.10. Indiquer, en justifiant la réponse, la valeur de la longueur d'onde à laquelle il faut régler le spectrophotomètre pour réaliser les mesures d'absorbance.

On mesure l'absorbance des solutions S_i à l'aide d'un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde choisie précédemment. La courbe d'étalonnage de la figure 3 représente l'absorbance des solutions étalons en fonction de la concentration en quantité de matière des ions $Fe^{2+}(aq)$.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac

Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale

Voir le corrigé
scanner ou cliquer

Exercice 1

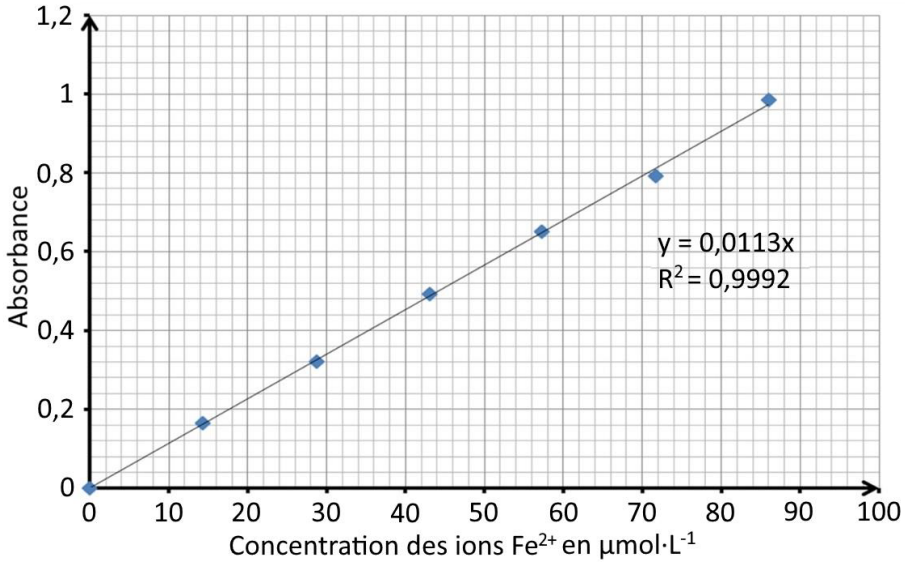


Figure 3. Courbe d'étalonnage

Q.11. Justifier que la courbe d'étalonnage de la figure 3 vérifie la loi de Beer-Lambert.

Étape 3 : préparation de l'échantillon de vernis et mesure de son absorbance.

Données :

- Masse molaire : $M(Fe_2O_3) = 159{,}7\ g \cdot mol^{-1}$

Un échantillon de vernis de masse $m = 0{,}0103\ g$ est introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Il subit les étapes suivantes :

- Quelques millilitres d'acide chlorhydrique en excès sont ajoutés. La transformation chimique entre l'acide chlorhydrique et l'oxyde de fer Fe_2O_3 est modélisée par la réaction représentée par l'équation suivante :

$$Fe_2O_3(s) + 6\ H_3O^+(aq) \rightarrow 2\ Fe^{3+}(aq) + 9\ H_2O(\ell)$$

- Une solution d'ions hydroxylammonium est ajoutée. Les ions hydroxylammonium réduisent ensuite une mole d'ions $Fe^{3+}(aq)$ en une mole d'ions $Fe^{2+}(aq)$.
- Quelques gouttes d'orthophénantroline sont ajoutés. L'orthophénantroline réagit avec les ions $Fe^{2+}(aq)$, permettant d'obtenir une solution colorée comparable à celles de la gamme d'étalonnage.

Le tout est complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S. L'absorbance mesurée de la solution S est $A_s = 0{,}360$.

Q.12. À partir de l'absorbance mesurée de la solution S, de la courbe d'étalonnage et des données fournies, montrer que la valeur de la quantité de matière de Fe_2O_3 dans l'échantillon de vernis vaut $0{,}80 \times 10^{-6}$ mol.

Q.13. En déduire si le vernis étudié possède un pouvoir couvrant optimal.