Etude d'un vernis à ongles

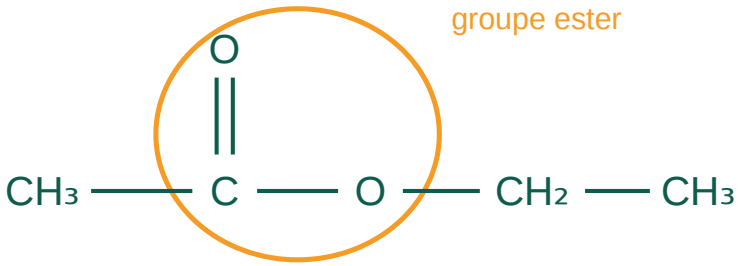
Bac 2025 Amérique du Nord Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q.1 Représenter la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle associée.

Formule semi-développée : voir le schéma. Le groupe caractéristique entouré est l'enchaînement $-C(=O)-O^-$ relié à un atome de carbone de chaque côté.

Groupe caractéristique **ester** : l'éthanoate d'éthyle appartient à la famille des **esters**.

PIÈGE
Entourer seulement $C=O$: ce serait le groupe carbonyle. Le groupe ester comprend aussi l'atome d'oxygène lié à la chaîne éthyle.



Q.1 · Formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle, groupe ester entouré

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

Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part d'un site donneur et pointe vers un site accepteur.

L'atome d'oxygène du groupe $C=O$ porte des doublets non liants : c'est un site donneur de doublet. L'ion H^+ ne possède aucun électron et porte une charge positive : c'est un site accepteur.

La flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène (donneur) et arrive sur H^+ (accepteur) : une liaison $O-H$ se forme.

PIÈGE
Dessiner ou décrire la flèche partant de H^+. Une flèche courbe suit les électrons, jamais la charge positive.

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

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une transformation sans figurer dans l'équation de la réaction : il est consommé puis régénéré, et ne modifie pas l'état final.

L'acide sulfurique apporte des ions H^+. Ces ions sont consommés dans la première étape du mécanisme (figure 2), mais ni H^+ ni H_2SO_4 n'apparaissent dans l'équation de la réaction : ils sont donc régénérés dans une étape ultérieure. De plus, quelques gouttes suffisent.

L'acide sulfurique accélère la synthèse sans intervenir dans son bilan : il peut jouer le rôle de catalyseur.

COMPRENDRE
Un catalyseur modifie le mécanisme : il intervient dans des étapes plus rapides, puis il est restitué. Il agit sur la durée de la transformation, pas sur la composition finale.

Q.4 Indiquer l'étape du protocole expérimental qui correspond à une extraction.

Dans l'étape 2, l'ajout d'eau salée dans l'ampoule à décanter sépare l'ester, presque insoluble dans l'eau salée, des autres espèces qui y sont très solubles.

L'extraction correspond à l'**étape 2**.

COMPRENDRE
L'étape 1 est la transformation chimique (chauffage à reflux). L'étape 3 est une purification : lavage basique de la phase organique, séchage puis filtration.

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

Données utiles masses volumiques : ester $0{,}902\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, eau salée $1{,}15\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; solubilités dans l'eau salée (tableau)

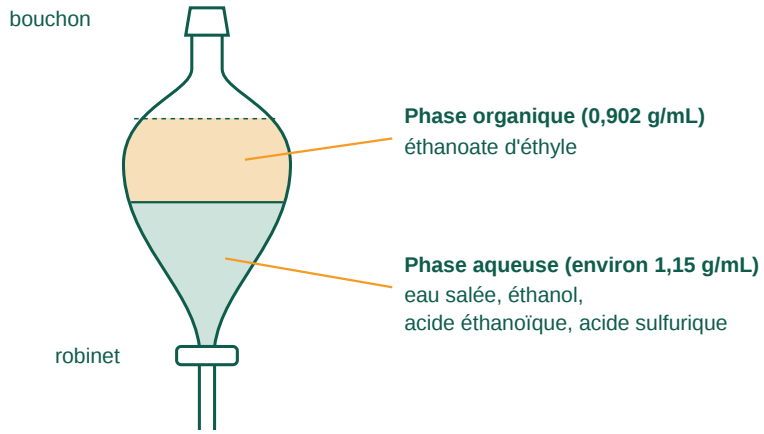
La transformation n'est pas totale : en fin de chauffage, le ballon contient l'ester, l'eau, les réactifs restants (éthanol, acide éthanoïque) et l'acide sulfurique.

- L'éthanol, l'acide éthanoïque et l'acide sulfurique ont une très grande solubilité dans l'eau salée : ils se trouvent dans la phase aqueuse.
- L'éthanoate d'éthyle a une solubilité presque nulle dans l'eau salée : il constitue la phase organique.
- La phase organique ($0{,}902\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) est moins dense que la phase aqueuse (environ $1{,}15\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) : elle surnage.

Phase supérieure : éthanoate d'éthyle. Phase inférieure : eau salée, éthanol, acide éthanoïque, acide sulfurique.

PIÈGE
Placer la phase organique en bas par habitude. La position se justifie toujours en comparant les masses volumiques des deux phases.

COMPRENDRE
L'eau salée remplace l'eau pure car l'ester y est bien moins soluble ($87\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau) : on perd moins de produit.



Q.5 · Ampoule à décanter après décantation (étape 2)

Q.6 Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre les ions hydrogénocarbonate et l'acide éthanoïque (étape 3) et nommer le gaz formé.

Données utiles couples $CO_2, H_2O\,(aq)$ / $HCO_3^-\,(aq)$ et $CH_3COOH\,(aq)$ / $CH_3COO^-\,(aq)$

L'acide CH_3COOH cède un ion H^+ à la base HCO_3^- :

$$CH_3COOH\,(aq) + HCO_3^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + CO_2, H_2O\,(aq)$$

Le gaz formé est le **dioxyde de carbone** CO_2, d'où le dégazage demandé dans le protocole.

COMPRENDRE
L'acide restant est transformé en ion éthanoate, soluble dans l'eau : il quitte la phase organique. C'est l'intérêt de ce lavage basique.

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

Données utiles $V_1 = 11{,}7$ mL ; $V_{\text{ester}} = 12{,}0$ mL ; éthanol : $\rho_1 = 0{,}789$ g · mL^{-1}, $M_1 = 46{,}1$ g · mol^{-1} ; ester : $\rho_e = 0{,}902$ g · mL^{-1}, $M_e = 88{,}1$ g · mol^{-1}

Le rendement est $\eta = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$.

Quantité d'ester obtenue (le filtrat est l'ester pur) : $n_{\text{exp}} = \dfrac{\rho_e V_{\text{ester}}}{M_e} = \dfrac{0{,}902 \times 12{,}0}{88{,}1} = 0{,}123$ mol

L'éthanol est le réactif limitant et une mole d'éthanol donne au plus une mole d'ester : $n_{\text{max}} = n_1 = \dfrac{\rho_1 V_1}{M_1} = \dfrac{0{,}789 \times 11{,}7}{46{,}1} = 0{,}200$ mol

$$\eta = \frac{\rho_e V_{\text{ester}} M_1}{M_e \rho_1 V_1} = 0{,}614$$

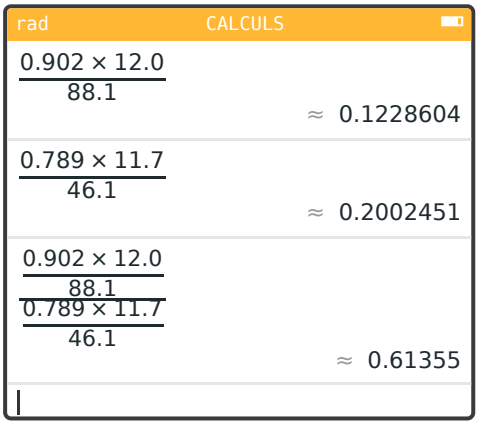
$\eta = 0{,}614$, soit un rendement de $61{,}4\ \%$

PIÈGE
Calculer n_{max} avec l'acide éthanoïque ($0{,}250$ mol), ou comparer des volumes. Le rendement se calcule en quantités de matière, par rapport au réactif limitant.

COMPRENDRE
Toutes les données ont trois chiffres significatifs : le résultat aussi. Diviser les valeurs arrondies ($0{,}123/0{,}200$) donnerait $0{,}615$: on garde les valeurs non arrondies dans la calculatrice.

MÉTHODE
Pour un liquide pur : $n = \dfrac{\rho V}{M}$, avec ρ en g · mL^{-1} et V en mL.

À LA CALCULATRICE



Q.8 Choisir la ou les bonnes propositions permettant d'augmenter le rendement de cette synthèse (A : éthanol en excès ; B : doubler le volume d'acide sulfurique ; C : éliminer l'eau produite). Justifier.

La transformation est limitée : elle aboutit à un équilibre entre l'estérification et la réaction inverse (hydrolyse de l'ester).

- **A, correcte** : un large excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens direct. Le réactif limitant, ici l'acide éthanoïque, est alors davantage consommé.
- **B, fausse** : l'acide sulfurique est un catalyseur. Il permet d'atteindre plus vite l'état final, sans le modifier.
- **C, correcte** : en retirant l'eau au fur et à mesure, on empêche la réaction inverse. La transformation se poursuit dans le sens direct.

Les propositions **A** et **C** augmentent le rendement.

PIÈGE
Retenir B : accélérer une transformation n'augmente pas la quantité de produit obtenue à l'état final.

COMPRENDRE
Deux leviers à connaître pour une transformation non totale : introduire un réactif en excès, éliminer un produit. Le catalyseur et la température jouent sur la durée.

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

Données utiles $C_0 = 3{,}58 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_5 = 10{,}0$ mL ; volume total $V = 50{,}0$ mL

Verrerie : une **pipette jaugée de 10,0 mL** (avec propipette) pour prélever S_0, versée au préalable dans un bécher, et une **fiole jaugée de 50,0 mL** complétée jusqu'au trait de jauge.

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve : $C_0\,V_5 = C_5\,V$, donc

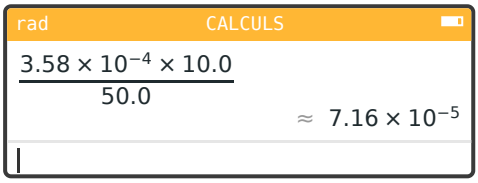
$$C_5 = \frac{C_0\,V_5}{V} = \frac{3{,}58 \times 10^{-4} \times 10{,}0}{50{,}0}$$

$C_5 = 7{,}16 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée est assez précise pour une solution étalon.

COMPRENDRE
La solution est diluée 5 fois. $C_5 = 71{,}6\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est bien l'abscisse du cinquième point de la figure 3.

À LA CALCULATRICE



Q.10 Indiquer, en justifiant, la longueur d'onde à laquelle régler le spectrophotomètre pour les mesures d'absorbance.

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce dosée : les absorbances mesurées sont les plus grandes possibles, donc les mesures plus précises.

Sur le spectre, le maximum d'absorbance ($A \approx 1{,}0$) est atteint pour une longueur d'onde voisine de 510 nm.

$\lambda_{\text{max}} \approx 510\ \text{nm}$

COMPRENDRE
La solution absorbe dans le bleu-vert (510 nm) : elle apparaît de la couleur complémentaire, rouge orangé.

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

La loi de Beer-Lambert affirme que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée : $A = k\,C$.

Sur la figure 3, les points expérimentaux sont alignés sur une droite qui passe par l'origine, modélisée par $y = 0{,}0113\,x$ avec $R^2 = 0{,}9992$, très proche de 1.

A est proportionnelle à C, avec $k = 0{,}0113\ \text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$: la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

PIÈGE
Écrire seulement « c'est une droite ». La proportionnalité exige une droite **passant par l'origine**.

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

Données utiles $A_S = 0{,}360$; $A = 0{,}0113\,C$ avec C en $\mu mol \cdot L^{-1}$ (figure 3) ; $V = 50{,}0$ mL

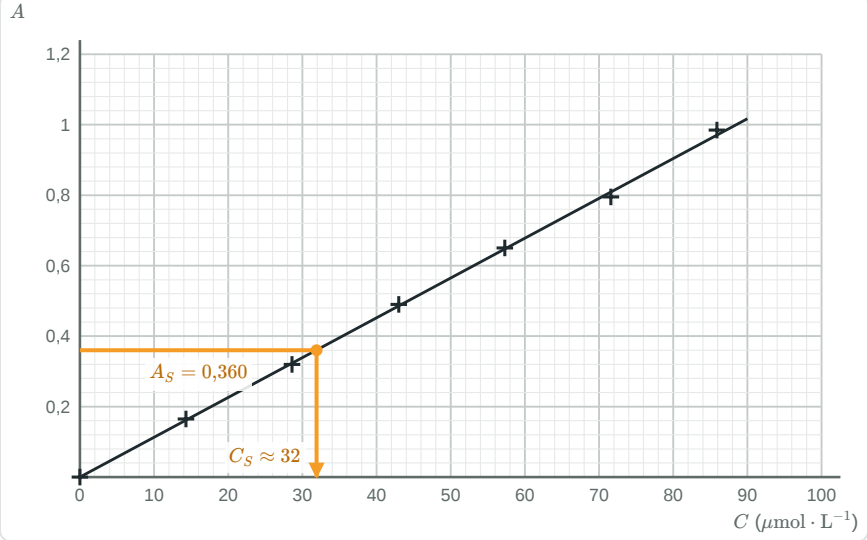
Concentration des ions Fe^{2+} dans S, par lecture graphique ou avec l'équation de la droite : $C_S = \dfrac{A_S}{k} = \dfrac{0{,}360}{0{,}0113} = 31{,}9\ \mu mol \cdot L^{-1}$

Quantité d'ions Fe^{2+} dans la fiole : $n(Fe^{2+}) = C_S\,V$

Chaque ion Fe^{3+} est réduit en un ion Fe^{2+} : $n(Fe^{3+}) = n(Fe^{2+})$.
D'après l'équation, une mole de Fe_2O_3 donne deux moles de Fe^{3+} et l'acide est en excès, donc

$$n(Fe_2O_3) = \frac{n(Fe^{3+})}{2} = \frac{C_S\,V}{2} = \frac{31{,}9 \times 10^{-6} \times 50{,}0 \times 10^{-3}}{2}$$

$n(Fe_2O_3) = 7{,}96 \times 10^{-7}$ mol $\approx 0{,}80 \times 10^{-6}$ mol, valeur attendue.



Q.12 · Figure 3 du sujet, avec la lecture pour la solution S

PIÈGE
Oublier le facteur 2 (deux ions fer par Fe_2O_3), ou laisser la concentration en $\mu mol \cdot L^{-1}$ et le volume en mL.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage : 1) absorbance vers concentration par la droite ; 2) $n = C\,V$ dans la fiole ; 3) remonter à l'espèce cherchée avec les nombres stœchiométriques.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{0.360}{0.0113} \approx 31.85841$

$\dfrac{\frac{0.360}{0.0113} \times 1 \times 10^{-6} \times 50.0 \times 10^{-3}}{2} \approx 7.964602 \times 10^{-7}$

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

Données utiles $n(Fe_2O_3) = 0{,}80 \times 10^{-6}$ mol (Q.12) ; $M(Fe_2O_3) = 159{,}7$ g $\cdot$ mol^{-1} ; $m = 0{,}0103$ g ; pourcentage optimal : 5 %

Masse d'oxyde de fer (III) dans l'échantillon : $m(Fe_2O_3) = n(Fe_2O_3) \times M(Fe_2O_3) = 0{,}80 \times 10^{-6} \times 159{,}7 = 1{,}3 \times 10^{-4}$ g

Pourcentage massique : $w = \dfrac{m(Fe_2O_3)}{m} \times 100 = \dfrac{1{,}28 \times 10^{-4}}{0{,}0103} \times 100 = 1{,}2\ \%$

$w \approx 1{,}2\ \% < 5\ \%$: le vernis étudié n'a pas un pouvoir couvrant optimal.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $0{,}80 \times 10^{-6}$ mol. Le vernis contient environ quatre fois moins de pigment que la valeur optimale : l'écart dépasse largement l'incertitude de lecture.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.80 \times 10^{-6} \times 159.7 \approx 1.2776 \times 10^{-4}$

$\dfrac{1.2776 \times 10^{-4}}{0.0103} \times 100 \approx 1.240388$