

### EXERCICE III – TENEUR EN ION SALICYLATE DANS UNE CREME (4,5 POINTS)

L'ion salicylate a pour formule chimique  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ . Il s'agit d'une espèce chimique que l'on retrouve dans certains médicaments utilisés pour traiter l'acné.

L'étiquette d'un flacon commercial de crème contenant des ions salicylate porte l'indication :

« Ion salicylate formulé à 1000 mg pour 100 g de crème ».

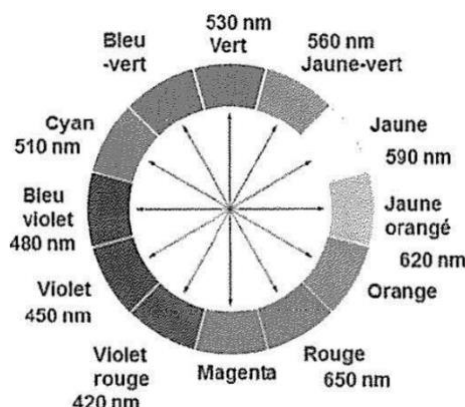
Cela correspond à un pourcentage massique  $w_{\text{ref}} = 1 \%$ .

Le but de cet exercice est de contrôler cette indication d'une teneur massique de 1,00 % fournie par le fabricant.

Pour simplifier, on notera  $\text{HL}^-$  l'ion salicylate dans tout l'exercice.

#### Données

- Masse volumique de la crème :  $\rho(\text{crème}) = 860 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- L'ion salicylate en solution aqueuse est obtenu par dissolution du salicylate de sodium solide  $\text{NaHL}$  dans l'eau ;
- Masse molaire du salicylate de sodium :  $M(\text{NaHL}) = 160,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Masse molaire de l'ion salicylate :  $M(\text{HL}^-) = 137,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Concentration standard :  $c^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Cercle chromatique :



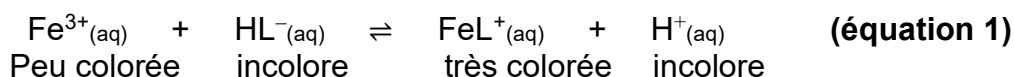
L'ion salicylate absorbe dans le domaine des ultraviolets et ne peut donc pas être détecté par un spectrophotomètre fonctionnant dans le visible. Mais lorsqu'il réagit avec des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , l'ion salicylate  $\text{HL}^-$  forme une espèce colorée qu'il est possible de doser à l'aide du spectrophotomètre.

Dans la **partie A**, on cherche à vérifier que la réaction entre l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et l'ion  $\text{HL}^-$  en solution aqueuse est totale.

Dans la **partie B**, on réalise le dosage spectrophotométrique de l'espèce colorée continue.

## Partie A – Étude de la réaction entre l'ion $\text{Fe}^{3+}$ et l'ion $\text{HL}^-$

L'équation de cette réaction est :



On note  $K = 10^{2,9}$  la constante d'équilibre de cette réaction à la température de  $25^\circ\text{C}$ .

On prépare une solution aqueuse  $S_{\text{fer}}$  contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en solution aqueuse de concentration  $C_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{Fe}^{3+}]$ . Cette solution est de plus une solution tampon dont la valeur du pH est  $\text{pH} = 3,0$ .

On dispose d'une solution aqueuse « mère »  $S_0$  de salicylate de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HL}^-$ ) de concentration  $C_0 = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

À partir de la solution  $S_0$ , on prépare une solution diluée  $S_1$  de concentration  $C_1 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1. Déterminer la masse  $m$  de salicylate de sodium  $\text{NaHL}$  solide qu'il a fallu peser pour préparer un volume  $V_0 = 100,0 \text{ mL}$  de la solution aqueuse  $S_0$  de concentration  $C_0$ .
2. Identifier dans la liste ci-dessous la verrerie à utiliser pour préparer  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$  à partir de la solution mère  $S_0$ . Justifier à l'aide d'un calcul.

Verrerie à disposition :

- fioles jaugées de  $10,0 \text{ mL}$  et  $50,0 \text{ mL}$
- pipettes jaugées de  $2,0 \text{ mL}$  ;  $5,0 \text{ mL}$  ;  $10,0 \text{ mL}$  et  $20,0 \text{ mL}$

Le milieu réactionnel est obtenu en mélangeant dans un bécher :

- un volume  $V_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mL}$  de la solution  $S_{\text{fer}}$  tamponnée de concentration  $C_{\text{fer}}$  ;
- un volume  $V = 0,100 \text{ mL}$  de la solution diluée  $S_1$  de concentration  $C_1$  ;

3. Après avoir rappelé les propriétés d'une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.
4. Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction en **annexe à rendre avec la copie**. On note  $x_{\text{eq}}$  l'avancement à l'état d'équilibre, exprimé en mol.
5. Montrer qu'à l'équilibre du système chimique, la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction peut se mettre sous la forme : 
$$K = \frac{x_{\text{eq}} \times [\text{H}^+] \times (V + V_{\text{fer}})}{(C_{\text{fer}} \times V_{\text{fer}} - x_{\text{eq}}) \times (C_1 \times V - x_{\text{eq}})}$$

L'application numérique conduit à l'égalité suivante (qui n'est pas à démontrer) :

$$K = 10^{2,9} = \frac{x_{\text{eq}} \times 1,01 \times 10^{-5}}{(1,00 \times 10^{-6} - x_{\text{eq}}) \times (1,0 \times 10^{-4} - x_{\text{eq}})}$$

Mathématiquement, cette équation en  $x_{\text{eq}}$  admet deux solutions que l'on peut écrire :

$$x_1 = 9,999 \times 10^{-7} \text{ mol} \quad \text{et} \quad x_2 = 9,999 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

6. Indiquer pourquoi il convient de ne retenir que la valeur  $x_1$  et déduire de cette valeur que la réaction peut être considérée comme totale.

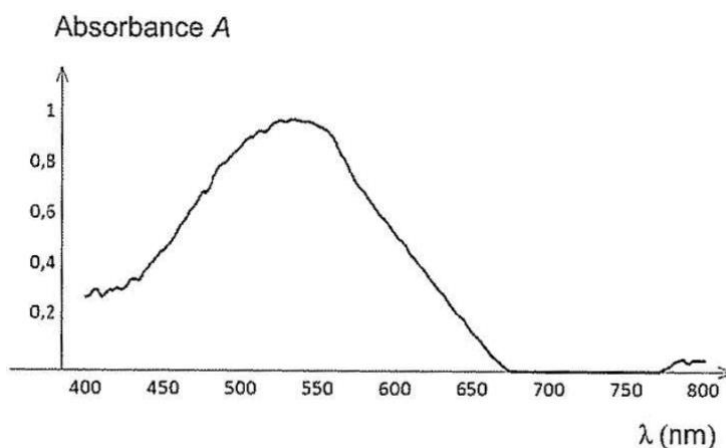
## Partie B – Dosage spectrophotométrique des ions salicylate $\text{HL}^-$

La **partie A** a permis de conclure que la réaction entre l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et l'ion  $\text{HL}^-$  peut être considérée comme totale. Pour la réaction d'**équation 1**, on a donc l'égalité :

$$n(\text{FeL}^+)_{(\text{produit})} = n(\text{HL}^-)_{(\text{réagi})}$$

L'espèce produite  $\text{FeL}^+$  est dosée par spectrophotométrie et étalonnage.

Le spectre d'absorption de l'espèce  $\text{FeL}^+$  est présenté sur la **figure 1** ci-dessous.

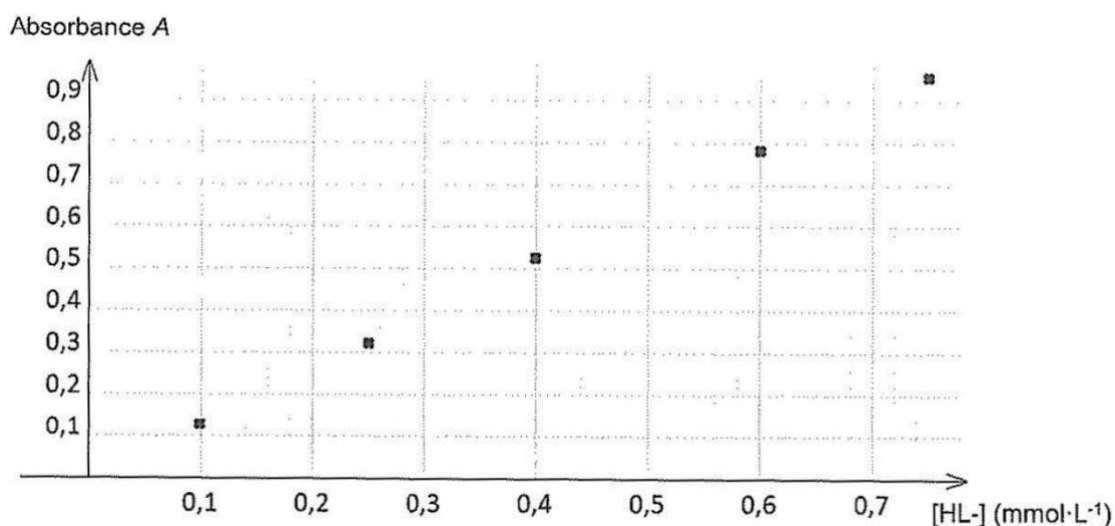


**Figure 1 – Spectre d'absorption de l'espèce  $\text{FeL}^+$**

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a préparé cinq solutions étalons en mélangeant :

- un volume  $V_{\text{fer}} = 10,0$  mL de solution  $S_{\text{fer}}$  ;
- un volume  $V = 0,100$  mL d'une solution de salicylate de sodium de concentration  $C_i$  connue ;

Pour  $\lambda_{\text{max}} = 535$  nm, on a mesuré l'absorbance de chaque solution étalon, ce qui a permis de tracer le graphique en **figure 2** présentant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en ion  $\text{HL}^-$ .



**Figure 2 – Courbe d'étalonnage de l'espèce  $\text{HL}^-$**

Pour déterminer la teneur en ion salicylate  $\text{HL}^-$  dans la crème étudiée, on mesure l'absorbance d'une solution test préparée de la même manière que les solutions étalons, soit en mélangeant :

- un volume  $V_{\text{crème}} = 0,100$  mL de la crème étudiée contre l'acné ;
- un volume  $V_{\text{fer}} = 10,0$  mL de solution  $S_{\text{fer}}$ .

L'absorbance mesurée à  $\lambda = 535$  nm de cet échantillon a pour valeur :  $A_{\text{crème}} = 0,83$ .

7. Indiquer la couleur de l'espèce chimique  $\text{FeL}^+$  à partir de son spectre d'absorption (**figure 1**).
8. À partir de la **figure 2**, déterminer la quantité de matière en ion salicylate  $\text{HL}^-$  présente dans la crème et en déduire le pourcentage massique mesuré  $w_{\text{mes}}$  en ions salicylate dans la crème contre l'acné.

Il est possible de comparer une valeur expérimentale ( $w_{\text{mes}}$ ) à la valeur de référence ( $w_{\text{ref}}$ ) en utilisant le quotient  $\frac{|w_{\text{mes}} - w_{\text{ref}}|}{u(w)}$ , où  $u(w)$  est l'incertitude-type sur le résultat expérimental.

Dans le cas présent, on considère que la valeur mesurée  $w_{\text{mes}}$  est compatible avec la valeur  $w_{\text{ref}}$  si le quotient est inférieur ou égal à 2.

On admet que, pour ce dosage,  $u(w) = 0,02$  %.

9. Comparer le résultat obtenu expérimentalement à celui indiqué sur l'étiquette du flacon.

## ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

### EXERCICE III

#### Question 4

Tableau d'avancement en quantité de matière du milieu réactionnel (réaction d'**équation 1**).

On note  $x_{\text{éq}}$  l'avancement à l'état d'équilibre, en mol.

Équation	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HL}^{-}_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons$	$\text{FeL}^{+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$
État initial	$C_{\text{fer}} \times V_{\text{fer}}$		$C_1 \times V$		0		$n(\text{H}^{+})$ constante
État d'équilibre							