**Asie 2023 Jour 1**

## EXERCICE III – TENEUR EN ION SALICYLATE DANS UNE CRÈME (4,5 points)

L'ion salicylate a pour formule chimique $C_6H_4OHCOO^-$. 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 ».*

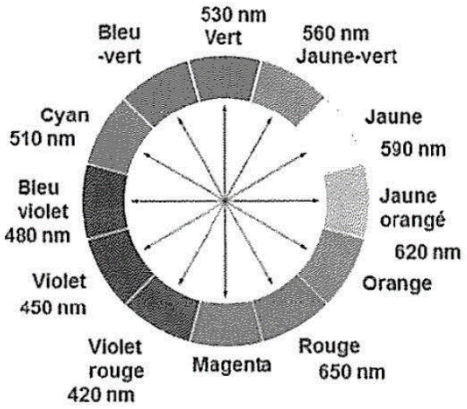
Cela correspond à un pourcentage massique $w_{ref}$ = 1 %.

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 $HL^-$ l'ion salicylate dans tout l'exercice.

**Données**

- Masse volumique de la crème : $\rho$(crème) = 860 g·L$^{-1}$.
- L'ion salicylate en solution aqueuse est obtenu par dissolution du salicylate de sodium solide NaHL dans l'eau ;
- Masse molaire du salicylate de sodium : $M$(NaHL) = 160,1 g·mol$^{-1}$.
- Masse molaire de l'ion salicylate : $M(HL^-)$ = 137,1 g·mol$^{-1}$.
- Concentration standard : $c°$ = 1,0 mol·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 $Fe^{3+}$, l'ion salicylate $HL^-$ 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 $Fe^{3+}$ et l'ion $HL^-$ 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 $Fe^{3+}$ et l'ion $HL^-$

L'équation de cette réaction est :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + HL^-_{(aq)} \rightleftharpoons FeL^+_{(aq)} + H^+_{(aq)} \quad \textbf{(équation 1)}$$

Peu colorée — incolore — très colorée — incolore

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

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

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

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

**1.** Déterminer la masse $m$ de salicylate de sodium NaHL solide qu'il a fallu peser pour préparer un volume $V_0 = 100{,}0$ mL de la solution aqueuse $S_0$ de concentration $C_0$.

**2.** Identifier dans la liste ci-dessous la verrerie à utiliser pour préparer $V_1 = 50{,}0$ 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 mL et 50,0 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL ; 5,0 mL ; 10,0 mL et 20,0 mL

Le milieu réactionnel est obtenu en mélangeant dans un bécher :
- un volume $V_{fer} = 10{,}0$ mL de la solution $S_{fer}$ tamponnée de concentration $C_{fer}$ ;
- un volume $V = 0{,}100$ 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 $x_{éq}$ 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 : $K = \dfrac{x_{éq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}) \times (C_1 \times V - x_{éq})}$

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

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

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

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

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

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

L'espèce produite $FeL^+$ est dosée par spectrophotométrie et étalonnage.

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

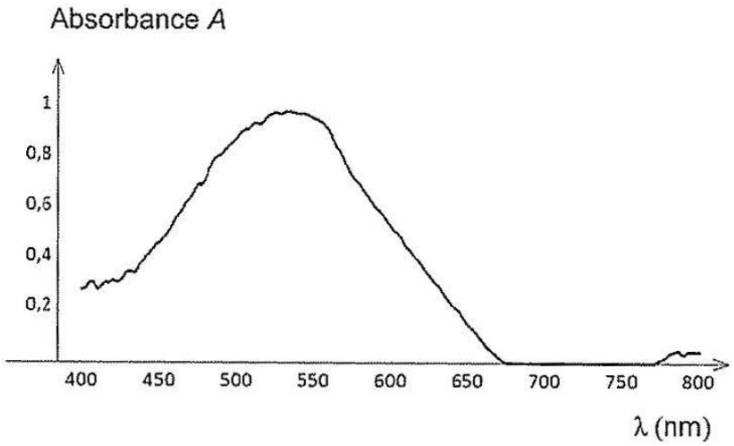



**Figure 1 – Spectre d'absorption de l'espèce $FeL^+$**

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

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

Pour $\lambda_{max}$ = 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 $HL^-$.

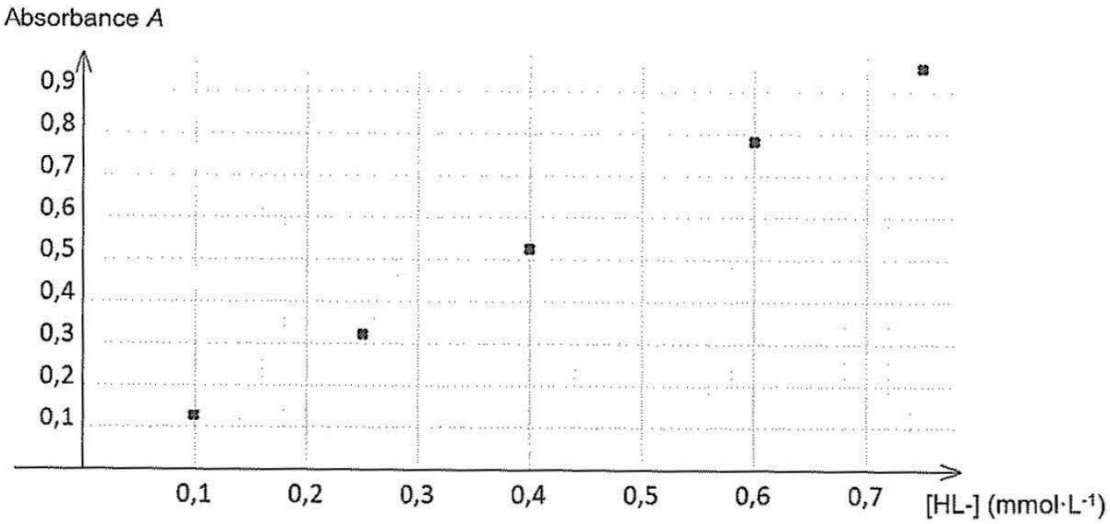



**Figure 2 – Courbe d'étalonnage de l'espèce $HL^-$**

Pour déterminer la teneur en ion salicylate $HL^-$ 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 $V_{crème}$ = 0,100 mL de la crème étudiée contre l'acné ;
- un volume $V_{fer}$ = 10,0 mL de solution $S_{fer}$.

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

**7.** Indiquer la couleur de l'espèce chimique $FeL^+$ à partir de son spectre d'absorption (**figure 1**).

**8.** À partir de la **figure 2**, déterminer la quantité de matière en ion salicylate $HL^-$ présente dans la crème et en déduire le pourcentage massique mesuré $w_{mes}$ en ions salicylate dans la crème contre l'acné.

Il est possible de comparer une valeur expérimentale ($w_{mes}$) à la valeur de référence ($w_{ref}$) en utilisant le quotient $\frac{|w_{mes}-w_{ref}|}{u(w)}$, où u(w) est l'incertitude-type sur le résultat expérimental.
Dans le cas présent, on considère que la valeur mesurée $w_{mes}$ est compatible avec la valeur $w_{ref}$ 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 À RENDRE AVEC LA COPIE

### Question 4

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

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

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