Teneur en ions salicylate dans une crème

Bac 2023 Asie Jour 1 · Exercice 3 **4,5 points** **Durée conseillée 48 min**

1 Déterminer la masse m de salicylate de sodium NaHL solide à peser pour préparer $V_0 = 100{,}0$ mL de solution S_0 de concentration C_0.

Données utiles $C_0 = 100\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_0 = 100{,}0$ mL ; $M(\text{NaHL}) = 160{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dissolution : $\text{NaHL}\,(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+\,(\text{aq}) + \text{HL}^-\,(\text{aq})$. Une mole de solide apporte une mole d'ions HL^-, donc $n(\text{NaHL}) = C_0 \times V_0$.

Comme $m = n \times M$: $\quad m = C_0 \times V_0 \times M(\text{NaHL})$

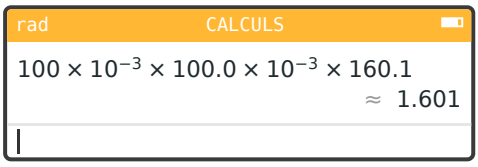
$$m = 100 \times 10^{-3} \times 100{,}0 \times 10^{-3} \times 160{,}1$$

$m = 1{,}60$ g

PIÈGE
Prendre la masse molaire de l'ion ($137{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : c'est le solide NaHL que l'on pèse. Convertir aussi les mmol en mol et les mL en L.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_0, la donnée la moins précise du calcul.

À LA CALCULATRICE



2 Identifier 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 par un calcul.

Données utiles $C_0 = 100\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_1 = 10{,}0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 50{,}0$ mL

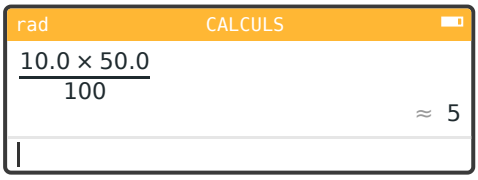
Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve. En notant V_p le volume de solution mère prélevé : $C_0 \times V_p = C_1 \times V_1$, d'où

$$V_p = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{10{,}0 \times 50{,}0}{100} = 5{,}00\ \text{mL}$$

On prélève $V_p = 5{,}00$ mL de S_0 avec la **pipette jaugée de 5,0 mL**, que l'on verse dans la **fiole jaugée de 50,0 mL**, complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

MÉTHODE
Le rapport $C_0/C_1 = 10$ est le facteur de dilution : le volume de la fiole vaut dix fois celui de la pipette. Les deux concentrations restent en mmol·L^{-1}, les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE



3 Après avoir rappelé les propriétés d'une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.

Le pH d'une solution tampon varie très peu lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide ou de base, ou lors d'une dilution modérée.

Ici, on ajoute seulement $V = 0{,}100$ mL de solution S_1 à $V_{\text{fer}} = 10{,}0$ mL de solution tamponnée : la dilution est négligeable (le volume augmente de 1 %). De plus, la réaction ne peut libérer qu'une très petite quantité d'ions H^+, au plus $C_1 \times V = 1{,}00 \times 10^{-6}$ mol.

Le tampon impose donc son pH : le pH du milieu réactionnel reste égal à 3,0.

COMPRENDRE
C'est pour cela que l'annexe indique « $n(\text{H}^+)$ constante » : $[\text{H}^+] = 10^{-3{,}0}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est une valeur fixée, pas une inconnue du tableau d'avancement.

4 Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction (annexe à rendre avec la copie), en notant $x_{éq}$ l'avancement à l'état d'équilibre.

Les réactifs sont consommés mole à mole et il se forme une mole de FeL^+ par mole de HL^- consommée (voir annexe complétée).

À l'équilibre : $n(Fe^{3+}) = C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}$; $n(HL^-) = C_1 \times V - x_{éq}$; $n(FeL^+) = x_{éq}$

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	$C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}$		$C_1 \times V - x_{éq}$		$x_{éq}$		

4 · Annexe complétée : la ligne « État d'équilibre » (en orange) est à remplir

PIÈGE
Écrire x_{max} dans la dernière ligne : la réaction est a priori limitée (double flèche), l'avancement final est $x_{éq}$.

5 Montrer qu'à l'équilibre, la constante d'équilibre peut s'écrire $K = \dfrac{x_{éq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}) \times (C_1 \times V - x_{éq})}$.

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à K :

$$K = \frac{\dfrac{[FeL^+]_{éq}}{c^\circ} \times \dfrac{[H^+]}{c^\circ}}{\dfrac{[Fe^{3+}]_{éq}}{c^\circ} \times \dfrac{[HL^-]_{éq}}{c^\circ}} = \frac{[FeL^+]_{éq} \times [H^+]}{[Fe^{3+}]_{éq} \times [HL^-]_{éq}}$$

Le volume du mélange est $V + V_{fer}$. D'après le tableau d'avancement :

$[FeL^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V + V_{fer}}$; $[Fe^{3+}]_{éq} = \dfrac{C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}}{V + V_{fer}}$; $[HL^-]_{éq} = \dfrac{C_1 \times V - x_{éq}}{V + V_{fer}}$

En remplaçant, un facteur $(V + V_{fer})$ se simplifie entre numérateur et dénominateur ; il en reste un, qui passe au numérateur :

$K = \dfrac{x_{éq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{éq}) \times (C_1 \times V - x_{éq})}$, ce qui est l'expression attendue.

PIÈGE
Remplacer $[H^+]$ par $x_{éq}/(V + V_{fer})$: le milieu est tamponné, $[H^+]$ est imposée par le tampon et reste telle quelle dans l'expression.

COMPRENDRE
Les c° se simplifient (deux en haut, deux en bas) : K est sans unité, à condition d'exprimer les concentrations en $mol \cdot L^{-1}$.

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

Données utiles $x_1 = 9{,}999 \times 10^{-7}$ mol ; $x_2 = 9{,}999 \times 10^{-5}$ mol ; $C_{fer} = C_1 = 10{,}0$ mmol $\cdot$ L^{-1} ; $V_{fer} = 10{,}0$ mL ; $V = 0{,}100$ mL

Quantités initiales :

$n_i(Fe^{3+}) = C_{fer} \times V_{fer} = 10{,}0 \times 10^{-3} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}00 \times 10^{-4}$ mol

$n_i(HL^-) = C_1 \times V = 10{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}100 \times 10^{-3} = 1{,}00 \times 10^{-6}$ mol

Les nombres stœchiométriques valent 1 : HL^- est le réactif limitant et $x_{max} = 1{,}00 \times 10^{-6}$ mol.

Or $x_2 = 9{,}999 \times 10^{-5}$ mol $> x_{max}$: la quantité de HL^- restante serait négative, ce qui est impossible. Seule $x_1 < x_{max}$ convient : $x_{éq} = x_1$.

Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{9{,}999 \times 10^{-7}}{1{,}00 \times 10^{-6}} = 0{,}9999$$

$\tau \approx 99{,}99\,\% \approx 1$: la quasi-totalité des ions HL^- a réagi, la réaction peut être considérée comme totale.

PIÈGE
Conclure avec la seule valeur de K : il faut comparer $x_{éq}$ à x_{max}. Et ne pas arrondir x_1 à $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol avant de calculer τ.

COMPRENDRE
L'ion Fe^{3+} est en large excès (cent fois plus que HL^-) : cet excès déplace l'équilibre vers la formation de FeL^+, bien que $K = 10^{2{,}9}$ ne soit pas très grande.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$10.0 \times 10^{-3} \times 10.0 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-4}$

$10.0 \times 10^{-3} \times 0.100 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-6}$

$\frac{9.999 \times 10^{-7}}{1.00 \times 10^{-6}} \approx 0.9999$

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

Sur la figure 1, l'absorbance est maximale vers $\lambda_{max} \approx 535$ nm : l'espèce $\mathrm{FeL^+}$ absorbe surtout dans le vert.

La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée, c'est-à-dire celle qui lui est diamétralement opposée sur le cercle chromatique.

La solution de $\mathrm{FeL^+}$ est de couleur **magenta**.

PIÈGE
Répondre « verte » : une solution n'a pas la couleur qu'elle absorbe, mais celle des radiations qu'elle laisse passer.

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

Données utiles $A_{crème} = 0{,}83$; $V_{crème} = 0{,}100$ mL ; $V_{fer} = 10{,}0$ mL ; $M(\mathrm{HL^-}) = 137{,}1\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $\rho(\text{crème}) = 860\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

Les points de la figure 2 sont alignés avec l'origine (loi de Beer-Lambert) : on trace la droite d'étalonnage passant par l'origine et au plus près des points. Pour $A_{crème} = 0{,}83$, on lit en abscisse $[\mathrm{HL^-}] = 0{,}65\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

Cette concentration est celle de la solution test, de volume $V_{crème} + V_{fer} = 10{,}1$ mL. Tous les ions $\mathrm{HL^-}$ viennent de la crème :

$$n(\mathrm{HL^-}) = [\mathrm{HL^-}] \times (V_{crème} + V_{fer})$$

$$n(\mathrm{HL^-}) = 0{,}65 \times 10^{-3} \times 10{,}1 \times 10^{-3} = 6{,}6 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol}$$

Masse d'ions salicylate : $m(\mathrm{HL^-}) = n(\mathrm{HL^-}) \times M(\mathrm{HL^-})$

$$m(\mathrm{HL^-}) = 6{,}565 \times 10^{-6} \times 137{,}1 = 9{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{g}$$

Masse de crème prélevée : $m_{crème} = \rho(\text{crème}) \times V_{crème}$

$$m_{crème} = 860 \times 0{,}100 \times 10^{-3} = 8{,}60 \times 10^{-2}\ \mathrm{g}$$

$$w_{mes} = \frac{m(\mathrm{HL^-})}{m_{crème}} = \frac{9{,}0 \times 10^{-4}}{8{,}60 \times 10^{-2}} = 1{,}0 \times 10^{-2}$$

$n(\mathrm{HL^-}) = 6{,}6 \times 10^{-6}$ mol et $w_{mes} = 1{,}0\ \%$

PIÈGE
Multiplier la concentration lue par $V_{crème}$ seul : l'abscisse de la figure 2 est la concentration dans le mélange de 10,1 mL, pas dans la crème.

COMPRENDRE
La lecture graphique ne donne que deux chiffres significatifs : le résultat s'écrit $1{,}0\ \%$. Les calculs intermédiaires se font avec les valeurs non arrondies.

À LA CALCULATRICE

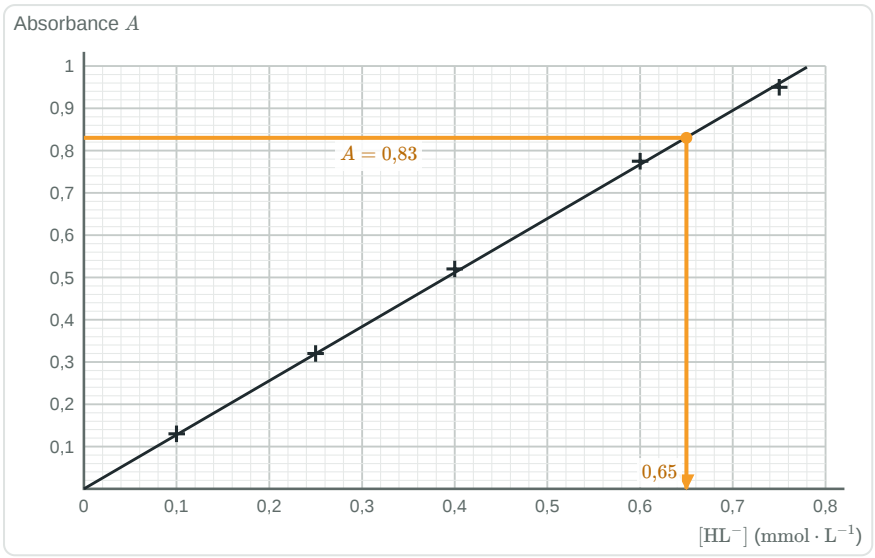
rad CALCULS

$0.65 \times 10^{-3} \times 10.1 \times 10^{-3} \approx 6.565 \times 10^{-6}$

$6.565 \times 10^{-6} \times 137.1 \approx 9.000615 \times 10^{-4}$

$860 \times 0.100 \times 10^{-3} \approx 0.086$

$\frac{9.000615 \times 10^{-4}}{0.086} \approx 0.01046583$



8 · Figure 2 du sujet, avec la droite d'étalonnage et la lecture pour $A_{\text{crème}} = 0{,}83$

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

Données utiles $w_{\text{mes}} = 1{,}0\ \%$ (Q8) ; $w_{\text{ref}} = 1{,}00\ \%$; $u(w) = 0{,}02\ \%$

On calcule le quotient proposé :

$$\frac{|w_{\text{mes}} - w_{\text{ref}}|}{u(w)} = \frac{|1{,}0 - 1{,}00|}{0{,}02} = 0$$

Le quotient est inférieur à 2 : la valeur mesurée est compatible avec l'indication de l'étiquette (1,00 %).

COMPRENDRE

La conclusion est sensible à la lecture graphique. Avec la valeur non arrondie $1{,}05\ \%$, le quotient vaudrait environ 2,3, juste au-dessus du seuil : une lecture à $0{,}64\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu de $0{,}65$ suffit à repasser sous 2.

MÉTHODE

Les trois grandeurs du quotient s'expriment dans la même unité (ici en %). Puis on conclut par une phrase : quotient ≤ 2, valeurs compatibles ; sinon, écart significatif.