**Asie 2023 Jour 1** [**https://labolycee.org**](https://labolycee.org)

**EXERCICE III ‒ teneur en ion salicylate dans une crème (4,5 points)**

L’ion salicylate a pour formule chimique C6H4OHCOO‒. 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 *wref* = 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 : *ρ*(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 Fe3+, 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 Fe3+ 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 Fe3+ et l’ion HL‒**

L’équation de cette réaction est :

Fe3+(aq) + HL‒(aq) ⇌ FeL+(aq) + H+(aq) **(équation 1)**

Peu colorée incolore très colorée incolore

On note *K* = 102,9 la constante d’’équilibre de cette réaction à la température de 25°C.

On prépare une solution aqueuse S*fer* contenant des ions Fe3+ en solution aqueuse de concentration *Cfer* = 10,0 mmol·L‒1 = [Fe3+]. Cette solution est de plus une solution tampon dont la valeur du pH est pH = 3,0.

On dispose d’une solution aqueuse « mère » S0 de salicylate de sodium (Na+, HL‒) de concentration *C*0 = 100 mmol·L‒1.

À partir de la solution S0, on prépare une solution diluée S1 de concentration *C1* = 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 mLde la solution aqueuse S0 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 S1 à partir de la solution mère S0. 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 *Vfer* = 10,0 mL de la solution S*fer* tamponnée de concentration *Cfer* ;
* un volume *V* = 0,100 mL de la solution diluée S1 de concentration *C1* ;
1. Après avoir rappelé les propriétés d’une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.
2. 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.
3. Montrer qu’à l’équilibre du système chimique, la constante d’équilibre *K* de cette réaction peut se mettre sous la forme :

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

 .

Mathématiquement, cette équation en *x*éq admet deux solutions que l’on peut écrire :

*x*1 = 9,999×10‒7 mol et *x*2 = 9,999×10‒5 mol.

1. 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 Fe3+ 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 *Vfer* = 10,0 mL de solution S*fer* ;
* un volume *V* = 0,100 mL d’une solution de salicylate de sodium de concentration *Ci* connue ;

Pour λmax = 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 *Vcrème* = 0,100 mL de la crème étudiée contre l’acné ;
* un volume *Vfer* = 10,0 mL de solution S*fer*.

L’absorbance mesurée à λ = 535 nm de cet échantillon a pour valeur : *Acrème* = 0,83.

1. Indiquer la couleur de l’espèce chimique FeL+ à partir de son spectre d’absorption (**figure 1**).
2. 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 *wmes* en ions salicylate dans la crème contre l’acné.

Il est possible de comparer une valeur expérimentale (*wmes*) à la valeur de référence (*wref*) en utilisant le quotient , où u(w) est l’incertitude-type sur le résultat expérimental.

Dans le cas présent, on considère que la valeur mesurée *wmes* est compatible avec la valeur *wref* si le quotient est inférieur ou égal à 2.

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

1. 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 | Fe3+(aq) + HL‒(aq) ⇌ FeL+(aq) + H+(aq)  |
| État initial | *Cfer* × *Vfer* | *C1* × *V* | 0 | *n*(H+)constante |
| État d’équilibre |  |  |  |