

Teneur en ion salicylate dans une crème

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.

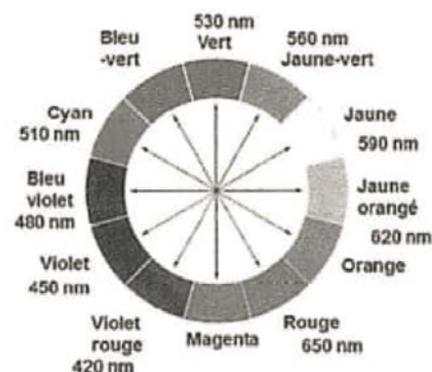
L'étiquette d'un flacon commercial de crème contenant des ions salicylate porte l'indication : « Ion salicylate formulé à 1000 mg pour 100 g de crème ». Cela correspond à un pourcentage massique $w_{ref} = 1,00 \%$.

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 : $\rho_{(crème)} = 860 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 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 : $M(\text{NaHL}) = 160,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 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 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 :

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

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 de concentration $C_{fer} = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = [Fe^{3+}]$. 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 $C_0 = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 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 .

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

$$m = C_0 \times M(\text{NaHL}) \times V_0 = 0,100 \times 160,1 \times 0,10 = 1,601\text{g} \text{ donc } m = 1,60\text{g}$$

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 mL et 50,0 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL ; 5,0 mL ; 10,0 mL et 20,0 mL

On a : $C_0 = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $C_1 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Facteur de dilution $F = 10$

$$C_1 \times V_1 = C_0 \times V_0 \text{ donc } V_{0\text{-prélevé}} = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{10,0 \times 50,0}{100,0} = 5,00 \text{ ml}$$

- On utilise une pipette jaugée de 5,0 mL pour prélever 5,0 ml de la solution V_0 (solution mère)
- On verse se prélèvement dans une fiole jaugée de 50,0 mL
- On complète avec de l'eau distillée jusqu'au 2/3 du trait de jauge.
- On homogénéise.
- On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Le milieu réactionnel est obtenu en mélangeant dans un bécher :

- un volume $V_{fer} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S_{fer} tamponnée de concentration C_{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.

Propriétés d'une solution tampon :

1. **Stabilité du pH** : Le pH varie très peu lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide ou de base.
2. **Capacité tampon** : Elle dépend de la concentration des espèces présentes. Plus la concentration du couple est élevée, plus la capacité tampon est grande.
3. **Zone d'efficacité** : Une solution tampon est efficace lorsque le pH est proche du **pKa** de l'acide faible du couple, généralement dans un intervalle de **pKa ± 1** .
4. **Présence d'un équilibre chimique** : Elle repose sur un équilibre acido-basique : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$. En cas d'ajout d'ions H^+ , ils sont captés par la base A^- , et en cas d'ajout de OH^- , ils sont neutralisés par l'acide AH .

Le pH varie très peu lorsqu'on ajoute une petite un volume $V = 0,100 \text{ mL}$ de la solution diluée S_1 (acide faible) de concentration C_1

4. Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction en annexe à rendre avec la copie. On note $x_{\text{éq}}$ l'avancement à l'état d'équilibre, exprimé en mol.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

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

Avec $C_{fer} = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1} = [Fe^{3+}]$; $V_{fer} = 10,0 \text{ mL}$; $V = 0,100 \text{ mL}$; $C_1 = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ et $pH = 3,0$.

5. Montrer qu'à l'équilibre du système chimique, la constante d'équilibre K de cette réaction peut se mettre sous la forme :

$$K = \frac{x_{\text{éq}} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{\text{éq}}) \times (C_1 \times V - x_{\text{éq}})}$$

$$K = \frac{[FeL^+] \times [H^+]}{[Fe^{3+}] \times [HL^-]} = \frac{\frac{x_{\text{éq}}}{V_{fer} + V} \times [H^+]}{\left(\frac{C_{fer} \times V_{fer} - x_{\text{éq}}}{V_{fer} + V}\right) \times \left(\frac{C_1 \times V - x_{\text{éq}}}{V_{fer} + V}\right)} = \frac{x_{\text{éq}} \times [H^+] \times (V_{fer} + V)}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{\text{éq}}) \times (C_1 \times V - x_{\text{éq}})}$$

L'application numérique conduit à l'égalité suivante (qui n'est pas à démontrer) : $K = 10^{2,9} = \frac{x_{\text{éq}} \times 1,01 \times 10^{-5}}{(1,00 \times 10^{-6} - x_{\text{éq}}) \times (1,0 \times 10^{-4} - x_{\text{éq}})}$.

Cette équation en $x_{\text{éq}}$ admet deux solutions que l'on peut écrire : $x_1 = 9,999 \times 10^{-7} \text{ mol}$ et $x_2 = 9,999 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

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.

Avec $C_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1} = [\text{Fe}^{3+}]$; $V_{\text{fer}} = 10,0 \text{ mL}$; $V = 0,100 \text{ mL}$; $C_i = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$

$$n_0(\text{fer}) = 10,0 \times 10,0 \times 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_0(\text{HL}^-) = 10,0 \times 0,1000 \times 10^{-3} = 10^{-6} \text{ mol} \approx x_1 \text{ réactif limitant donc réaction quasiment totale}$$

$$x_1 = 0,9999 \times 10^{-6} \text{ et } n_0(\text{HL}^-) = 10^{-6} \text{ mol on a donc consommé } \frac{0,9999 \times 10^{-6}}{10^{-6}} = 99,99\%$$

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

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.

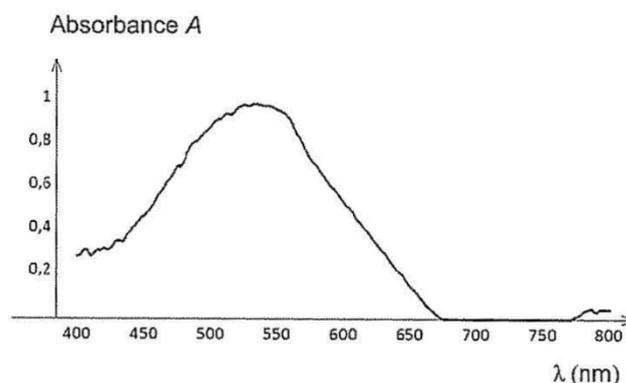


Figure 1 – Spectre d'absorption de l'espèce FeL^+

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

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

Pour $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$, 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^- .

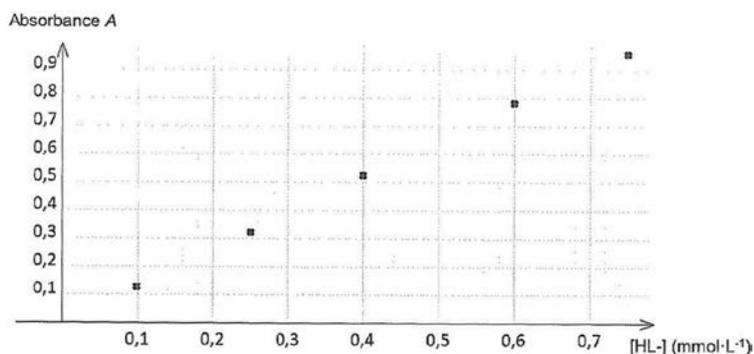


Figure 2 – Courbe d'étalonnage de l'espèce HL^-

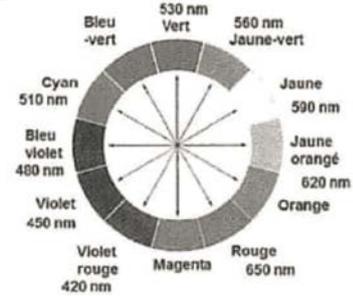
Pour déterminer la teneur en ion salicylate HL^- dans la crème étudiée, on mesure l'absorbance d'une solution test préparée de la même manière que les solutions étalons, soit en mélangeant :

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

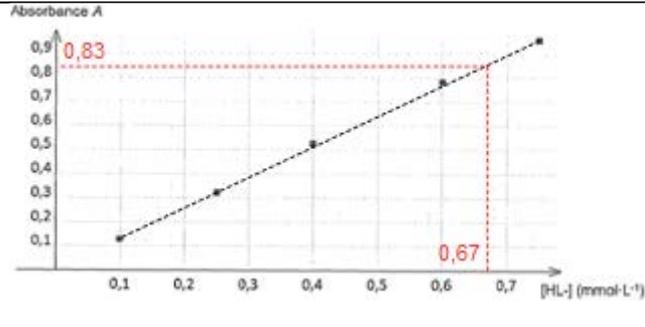
L'absorbance mesurée à $\lambda = 535 \text{ nm}$ de cet échantillon a pour valeur : $A_{\text{crème}} = 0,83$.

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

A $\lambda = 535 \text{ nm}$ la couleur est verte est absorbée donc la solution apparaît magenta couleur complémentaire



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.



$$C_1 = [HL^-] = 0,67 \text{ mmol.L}^{-1}$$

$$n(HL^-) = C_1 \times (V_{fer} + V_{crème})$$

$$n(HL^-) = 0,67 \times 10^{-3} \times (10,0 + 0,100) \times 10^{-3}$$

$$= 6,77 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$M(HL^-) = 137,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m(HL^-) = n(HL^-) \times M(HL^-) = 6,77 \times 10^{-6} \times 137,1$$

$$= 9,28 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Masse volumique de la crème : $\rho_{(crème)} = 860 \text{ g.L}^{-1}$ et volume $V_{crème} = 0,100 \text{ mL}$ donc $m_{crème} = \rho_{crème} \times V_{crème} = 860 \times 0,1000 \times 10^{-3} = 86,0 \times 10^{-3} \text{ g}$

$$w_{mes} = \frac{m(HL^-)}{m_{crème}} = \frac{9,28 \times 10^{-4}}{86,0 \times 10^{-3}} = 0,0108 = 1,08\%$$

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.

On a $w_{ref} = 1,00\%$

$$\frac{|w_{mes} - w_{ref}|}{u(w)} = \frac{|1,08\% - 1,00\%|}{0,02\%} = 4 > 2$$

Cela signifie que la teneur en ion salicylate mesurée dans la crème est très inférieure à celle annoncée sur l'étiquette.