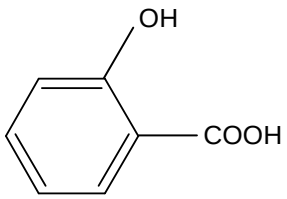
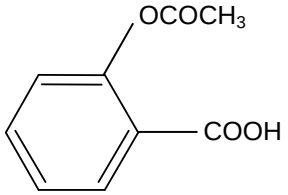
**_Liban 2007_ Exercice n°1 : De la reine des prés à l'aspirine (6 ,5 points)**
**Calculatrice interdite**

*Les parties I et II sont indépendantes.*

*Données utiles pour les deux parties :*

| | Acide salicylique | Acide acétylsalicylique ou aspirine |
|---|---|---|
| Formule semi développée |   |   |
| Masse molaire ($g.mol^{-1}$) | 138 | 180 |
| $pK_A$ | 3,0 | 3,5 |

- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$

## I. Étude de l'acide salicylique

*La reine des prés (Filipendula Ulmaria ou spirée) est une plante vivace des zones humides. Sa tige, haute de 50 cm à 1,50 m, est surmontée d'une grappe de fleurs, de couleur crème, au parfum doux. Les fleurs contiennent de l'acide salicylique ou acide spirique (acide 2-hydroxybenzoïque) connu pour ses propriétés anti-inflammatoires et son action apaisante lors de douleurs articulaires.*

On prépare un volume V d'une solution aqueuse d'acide salicylique de concentration molaire en soluté apporté $C = 1{,}0 \times 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$. On mesure le pH de la solution à 25°C : pH = 2,5.

*Aide au calcul :*
- log (2,5) = 0,4 ; log (1,3) = 0,1
- $10^{2,5} = 3 \times 10^{2}$ ; $10^{-2,5} = 3 \times 10^{-3}$ ; $\frac{9}{7} = 1{,}3 \approx 1$

**1.** Définir un acide au sens de Brönsted.

**2.** Écrire l'équation chimique de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau en utilisant les formules semi développées.

**3.** Compléter le tableau d'évolution fourni en annexe 1. On pourra utiliser la notation $HA_{(aq)}$ pour l'acide salicylique.

**4.** Définir puis calculer le taux d'avancement final $\tau$ de cette réaction. Conclure.

**5.** Définir le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$ de cette réaction et montrer que sa valeur est $Q_{r,éq} \approx 10^{-3}$.

**6.** Comment nomme-t-on ce quotient de réaction à l'équilibre ? Sa valeur dépend-elle des conditions initiales ?

**7.** On désire vérifier par titrage la composition d'une solution d'acide salicylique achetée en pharmacie aux propriétés verrucides par application locale. L'étiquette indique : 10 g d'acide salicylique pour 100 mL de solution.
On dilue 10 fois la solution pharmaceutique puis on prélève 20,0 mL de cette solution diluée que l'on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ + $HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_b$ = 0,10 mol.$L^{-1}$. On note le pH du mélange réactionnel après chaque ajout de solution d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de tracer la courbe pH = f($V_b$) et d'en déduire la courbe dérivée $\frac{dpH}{dV_b}$ = f($V_B$) (courbes en annexe 2).

7.1. Écrire l'équation chimique de la réaction entre la solution d'acide salicylique, noté $HA_{(aq)}$, et la solution d'hydroxyde de sodium. *On supposera la réaction totale.*

7.2. Utiliser les courbes de l'annexe n°2 pour déte rminer l'équivalence acido-basique.

7.3. Définir l'équivalence acido-basique et en déduire la concentration molaire en acide salicylique de la solution diluée puis de la solution pharmaceutique.

7.4. Le titrage peut être réalisé plus rapidement en utilisant un indicateur coloré. Choisir, dans la liste proposée ci-dessous, un indicateur convenable, en justifiant la réponse.

| Indicateur | Zone de virage |
|---|---|
| Hélianthine | 3,1 – 4,4 |
| Rouge de bromophénol | 4,8 – 6,4 |
| Bleu de bromothymol | 6,0 – 7,6 |
| Rouge de crésol | 7,2 – 8,8 |
| Phénolphtaléine | 8,2 – 10,0 |

## II. De l'acide salicylique à l'aspirine

*En 1853, le français Charles-Frédéric Gerhardt réalisa l'acétylation de l'acide salicylique en créant l'acide acétylsalicylique plus connu sous le nom commercial aspirine, mais ses travaux tombèrent dans l'oubli.*
*Commercialisée en 1899 par les laboratoires allemands Bayer, à la suite de la découverte par l'allemand Félix Hoffman des propriétés du composé, l'aspirine a depuis de nombreuses indications. Environ 40 000 tonnes de comprimés, cachets, gélules, suppositoires sont consommés chaque année.*

**1.** Recopier la formule de l'acide acétylsalicylique, entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans cette molécule.

**2.** Écrire l'équation chimique de la réaction de synthèse de l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique et de l'acide carboxylique convenable. Nommer l'acide carboxylique utilisé.
*On rappelle que le groupe hydroxyle –OH de l'acide salicylique constitue une fonction phénol mais réagit comme un alcool.*
De quel type de réaction s'agit-il ? Préciser ses caractéristiques.

**3.** Les différents protocoles expérimentaux proposent de chauffer pendant une durée adaptée un mélange non stœchiométrique de réactifs en présence d'ions oxonium $H_3O^+$.
3.1. Quel est le rôle des ions oxonium ? Donner la définition d'une telle espèce.
3.2. Quel est l'intérêt d'utiliser un réactif en excès ?

**4.** Cette synthèse peut être réalisée de façon plus efficace en remplaçant l'acide carboxylique par l'un de ses dérivés.
Écrire l'équation de la réaction en précisant la famille chimique et le nom du dérivé de l'acide carboxylique utilisé. Quel est l'intérêt de ce changement ?

# ANNEXES

*Annexe n°1 :*

| | | Quantités de matière (mol) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Avancement (mol) | | | | |
| État initial | 0 | | | | |
| État intermédiaire | x | | | | |
| État final expérimental | $x_f$ | | | | |
| État final théorique | $x_{max} = n_0$ | | | | |

*Annexe n°2 :*

