# Quelques propriétés de l'acide salicylique

Bac S 2003 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

**1** Partie A, étude théorique. **a)** Écrire l'équation de la réaction de l'acide HA avec l'eau. **b)** Dresser le tableau d'avancement, exprimer les concentrations à l'équilibre en fonction de $C$ et de $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$, puis en déduire $Q_{r,éq}$.

**a)** $\mathrm{HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$

**b)** Tableau d'avancement (quantités en mol) :

| État | HA | $\mathrm{H_2O}$ | $\mathrm{A^-}$ | $\mathrm{H_3O^+}$ |
|---|---|---|---|---|
| initial ($x=0$) | $CV$ | excès | 0 | 0 |
| en cours ($x$) | $CV-x$ | excès | $x$ | $x$ |
| équilibre ($x_{éq}$) | $CV-x_{éq}$ | excès | $x_{éq}$ | $x_{éq}$ |

À l'équilibre : $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = [\mathrm{A^-}]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V}$ et $[\mathrm{HA}]_{éq} = \dfrac{CV - x_{éq}}{V} = C - [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$.

L'eau est le solvant : elle ne figure pas dans le quotient de réaction.

$$Q_{r,éq} = \frac{[\mathrm{A^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{HA}]_{éq}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}^2}{C - [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}$$

**PIÈGE**
Écrire $[\mathrm{HA}]_{éq} = C$. La transformation n'est pas totale, mais elle consomme une partie de l'acide : il faut la retrancher.

**COMPRENDRE**
Le quotient de réaction est sans unité : les concentrations y sont comptées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (chacune est divisée par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$).

**2** Partie A, étude théorique. Exprimer la conductivité $\sigma$ de la solution à l'équilibre en fonction de $[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$ et des conductivités molaires ioniques $\lambda$ des ions présents.

Les ions présents sont $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{A^-}$ (les ions $\mathrm{HO^-}$ sont en quantité négligeable dans cette solution acide) :

$$\sigma = \lambda_{\mathrm{H_3O^+}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq} + \lambda_{\mathrm{A^-}}\,[\mathrm{A^-}]_{éq}$$

Or $[\mathrm{A^-}]_{éq} = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$, donc :

$$\sigma = (\lambda_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda_{\mathrm{A^-}})\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$$

**PIÈGE**
Dans cette relation, les concentrations sont en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ ($\sigma$ en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, $\lambda$ en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$), et non en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

**1** Partie A, étude expérimentale. Comment prépare-t-on la solution S de concentration $C$ à partir de la solution mère $S_0$ ? Dessiner et nommer la verrerie utilisée.

**Données utiles** $C_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ ; $C = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ ; pipette jaugée de 10 mL ; fioles jaugées de 50, 100 et 250 mL

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $C_0\,V_0 = C\,V$, d'où $\dfrac{V}{V_0} = \dfrac{C_0}{C} = 10$.

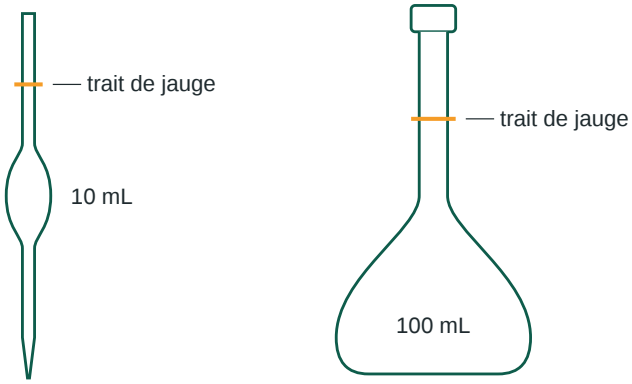
La seule pipette jaugée disponible impose $V_0 = 10{,}0$ mL, donc $V = 100{,}0$ mL.

- Verser un peu de solution $S_0$ dans un becher de 50 mL, puis y prélever 10,0 mL avec la pipette jaugée munie du pipeteur.
- Introduire ce prélèvement dans la fiole jaugée de 100 mL.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers, agiter, compléter jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

Dilution au dixième : pipette jaugée de 10 mL et fiole jaugée de 100 mL.

**PIÈGE**
Choisir la pipette graduée ou une éprouvette : elles sont moins précises que la verrerie jaugée ($\pm 0{,}1$ mL contre $\pm 0{,}05$ mL pour les pipettes).

**MÉTHODE**
Facteur de dilution $F = C_0/C = V/V_0$ : on choisit un couple pipette jaugée / fiole jaugée dont le rapport des volumes vaut $F$.




**Pipette jaugée de 10 mL** **Fiole jaugée de 100 mL**

**1** · Verrerie de la dilution, traits de jauge repérés en orange

**2** Partie A, étude expérimentale. **a)** Compléter le tableau de l'annexe (calculs littéraux d'abord). **b)** Comparer, à concentration égale, le comportement des deux acides dans l'eau. **c)** Définir la constante d'acidité $K_A$ et expliquer comment l'étude permet de retrouver les $\mathrm{p}K_A$.

**Données utiles** $\lambda_1 = 35{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ ; $\lambda_2 = 3{,}62 \times 10^{-3}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ ; ligne à compléter : $C = 5{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $\sigma = 7{,}18 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$ ; relations de l'étude théorique

**a)** $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = \dfrac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2} = \dfrac{7{,}18 \times 10^{-2}}{(35{,}0 + 3{,}62) \times 10^{-3}} = 1{,}86\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$, soit $1{,}86 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}^2}{C - [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}} = \frac{(1{,}86 \times 10^{-3})^2}{5{,}00 \times 10^{-3} - 1{,}86 \times 10^{-3}} = 1{,}10 \times 10^{-3}$$

et $-\lg Q_{r,\text{éq}} = 2{,}96$.

**b)** À concentration égale, $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ est toujours plus grande pour l'acide salicylique (pour $C = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ : $6{,}11 \times 10^{-4}$ contre $2{,}25 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$). Il réagit davantage avec l'eau : c'est le plus fort des deux acides.

**c)** $K_A$ est le quotient de réaction à l'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau : $K_A = \dfrac{[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HA}]_{\text{éq}}}$, et $\mathrm{p}K_A = -\lg K_A$.

Ici $Q_{r,\text{éq}} = K_A$ : la dernière colonne du tableau donne le $\mathrm{p}K_A$. Pour chaque acide, elle est presque constante quelle que soit $C$ ; on en fait la moyenne : $\dfrac{3{,}01 + 2{,}96 + 3{,}03}{3} = 3{,}00$ et $\dfrac{4{,}19 + 4{,}20 + 4{,}22}{3} = 4{,}20$.

$\mathrm{p}K_A = 3{,}00$ (acide salicylique) et $\mathrm{p}K_A = 4{,}20$ (acide benzoïque) : on retrouve les valeurs des données.

| | C (mol·L⁻¹) | σ (S·m⁻¹) | $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ (mol·L⁻¹) | $Q_{r,\text{éq}}$ | − lg ($Q_{r,\text{éq}}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ac. salicylique | $1{,}00 \times 10^{-3}$ | $2{,}36 \times 10^{-2}$ | $6{,}11 \times 10^{-4}$ | $9{,}60 \times 10^{-4}$ | 3,01 |
| Ac. salicylique | $5{,}00 \times 10^{-3}$ | $7{,}18 \times 10^{-2}$ | $1{,}86 \times 10^{-3}$ | $1{,}10 \times 10^{-3}$ | 2,96 |
| Ac. salicylique | $10{,}0 \times 10^{-3}$ | $10{,}12 \times 10^{-2}$ | $2{,}62 \times 10^{-3}$ | $9{,}30 \times 10^{-4}$ | 3,03 |
| Ac. benzoïque | $1{,}00 \times 10^{-3}$ | $0{,}86 \times 10^{-2}$ | $2{,}25 \times 10^{-4}$ | $6{,}53 \times 10^{-5}$ | 4,19 |
| Ac. benzoïque | $5{,}00 \times 10^{-3}$ | $2{,}03 \times 10^{-2}$ | $5{,}31 \times 10^{-4}$ | $6{,}31 \times 10^{-5}$ | 4,20 |
| Ac. benzoïque | $10{,}0 \times 10^{-3}$ | $2{,}86 \times 10^{-2}$ | $7{,}47 \times 10^{-4}$ | $6{,}03 \times 10^{-5}$ | 4,22 |

**2** · Annexe complétée : les trois valeurs calculées sont en orange

**PIÈGE**
Oublier la conversion $1\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}} = 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ : $Q_{r,\text{éq}}$ se calcule avec des concentrations en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

**COMPRENDRE**
Trois chiffres significatifs, comme $\sigma$, $\lambda$ et $C$. Pour $Q_{r,\text{éq}}$, on garde en mémoire la valeur non arrondie de la concentration.

**COMPRENDRE**
$K_A$ ne dépend que de la température : $Q_{r,\text{éq}}$ garde la même valeur quand $C$ change, alors que $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}$ varie. Plus le $\mathrm{p}K_A$ est petit, plus l'acide est fort.

**À LA CALCULATRICE**

rad CALCULS

$\dfrac{7.18 \times 10^{-2}}{35.0 \times 10^{-3} + 3.62 \times 10^{-3}} \approx 1.85914$

$\dfrac{(1.859 \times 10^{-3})^2}{5.00 \times 10^{-3} - 1.859 \times 10^{-3}} \approx 0.001100249$

$-\log(1.10 \times 10^{-3}) \approx 2.958607$

$\dfrac{3.01 + 2.96 + 3.03}{3} \approx 3$

$\dfrac{4.19 + 4.20 + 4.22}{3} \approx 4.203333$

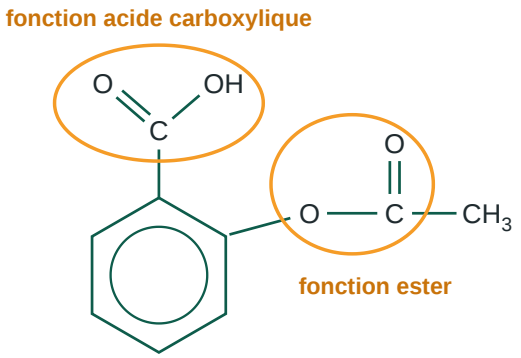
**1** Partie B. Reproduire la formule semi-développée de l'aspirine. Entourer et nommer les fonctions chimiques présentes.

La molécule d'aspirine porte deux groupes caractéristiques, entourés sur la formule ci-dessous :

- le groupe carboxyle $-COOH$, fixé sur le cycle : fonction **acide carboxylique** ;
- le groupe $-O-CO-CH_3$ : fonction **ester**.

Aspirine : une fonction acide carboxylique et une fonction ester.

**PIÈGE**
Entourer seulement $C=O$ : la fonction ester est l'ensemble $-CO-O^-$ lié à deux atomes de carbone. Ne pas y voir une cétone ni un second acide.




**1** · Formule de l'aspirine, fonctions entourées en orange

**2** Partie B. Le groupement HO de l'acide salicylique se comporte comme une fonction alcool. **a)** Donner les formules semi-développées et les noms de A et de B. **b)** Nommer cette réaction et citer deux de ses caractéristiques.

**a)** Un alcool réagit avec un acide carboxylique pour donner un ester et de l'eau. L'ester formé porte le groupe $CH_3-CO^-$, à deux atomes de carbone :

- A est **l'acide éthanoïque**, $CH_3-COOH$ ;
- B est **l'eau**, $H_2O$.

**b)** Cette réaction est une **estérification**. Elle est lente et limitée (non totale : elle conduit à un état d'équilibre, car l'hydrolyse de l'ester se produit en sens inverse).

A : acide éthanoïque $CH_3-COOH$ ; B : eau $H_2O$ ; estérification, lente et limitée.

**COMPRENDRE**
Vérification par conservation des éléments : $C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 \longrightarrow C_9H_8O_4 + H_2O$.

**COMPRENDRE**
Au laboratoire, on remplace l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque : la transformation devient alors rapide et totale, et B serait l'acide éthanoïque.