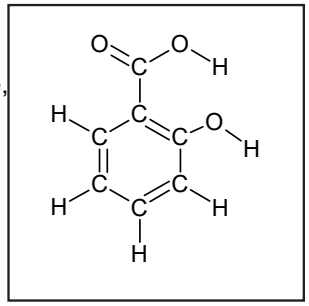
Exercice 1 – De l'acide salicylique à l'aspirine (9 points)

Le saule blanc est un arbre dont l'écorce a longtemps été utilisée pour en extraire la molécule d'acide salicylique, avant qu'elle ne soit obtenue par synthèse chimique. L'acide salicylique entrait dans la composition de médicaments permettant de lutter contre la fièvre et d'atténuer la sensibilité à la douleur, avant d'être remplacé par son dérivé, l'acide acétylsalicylique, aussi appelé aspirine.

Le but de cet exercice est d'étudier quelques propriétés de l'acide salicylique, d'en vérifier la concentration dans une préparation pharmaceutique puis d'étudier la synthèse de l'aspirine, dont il est l'un des réactifs.

Données :

- formule développée de l'acide salicylique : voir encadré ci-contre ;
- valeurs des pK_A des couples acide-base associés à l'acide salicylique, de formule brute $C_7H_6O_3$, à 25 °C :
  - $C_7H_6O_3(aq)$ / $C_7H_5O_3^-(aq)$: pK_{A1} = 3,0 ;
  - $C_7H_5O_3^-(aq)$ / $C_7H_4O_3^{2-}(aq)$: pK_{A2} = 13,6 ;
- masse molaire de l'acide salicylique : M = 138 g·mol^{-1} ;
- solubilité de l'acide salicylique dans l'eau à 25 °C : s = 2,24 g·L^{-1} ;
- concentration standard : $c°$ = 1 mol·L^{-1}.



1. Étude de la molécule d'acide salicylique

Q1. Représenter le schéma de Lewis de l'acide salicylique puis entourer et nommer les deux groupes caractéristiques de la molécule.

Q2. Parmi les espèces participant aux couples acide-base associés à l'acide salicylique, identifier en justifiant l'espèce amphotère.

Q3. Déterminer la valeur de la masse minimale d'acide salicylique à peser pour préparer un volume de 200 mL de solution aqueuse saturée à 25 °C. On note S cette solution.

Q4. Montrer que la concentration C en acide salicylique apporté de la solution S est voisine de 16,2 mmol·L^{-1}.

Q5. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation acide-base ayant lieu entre l'acide salicylique et l'eau, en ne tenant compte que de sa première acidité.

À 25 °C, on mesure le pH de la solution S. Celui-ci a pour valeur 2,4.

Q6. À partir de la valeur de pH, montrer que l'acide salicylique est un acide faible dans l'eau.

Q7. Donner la relation entre la constante K_{A1} du couple acide salicylique / ion salicylate, les concentrations des espèces à l'équilibre et $c°$. En déduire la valeur de pK_{A1}. Commenter.

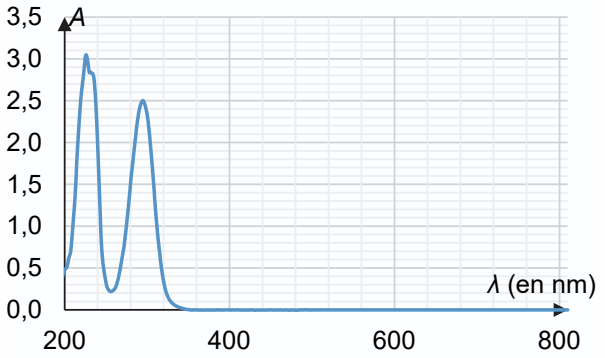
2. Dosage de l'acide salicylique contenu dans un collyre

Un collyre est une solution vendue en pharmacie et destinée à être utilisée dans les yeux. On étudie un collyre dont le principe actif est l'acide salicylique ; la notice indique que la concentration en principe actif est de 1 mg·mL^{-1}.

Données :

- pH du collyre étudié : 7,0 ;
- pour discuter de l'accord du résultat d'une mesure avec une valeur de référence, on peut utiliser le quotient $\left|\frac{x - x_{ref}}{u(x)}\right|$ avec x la valeur mesurée, x_{ref} la valeur de référence et u(x) l'incertitude-type associée à la valeur mesurée x ;
- l'incertitude associée à une grandeur $\alpha \cdot x$, où α est une constante, vérifie u($\alpha \cdot x$) = $\alpha \cdot$u(x) ;

- spectre d'absorption d'une solution aqueuse d'acide salicylique en milieu basique :



Q8. Représenter le diagramme de prédominance des différentes formes acide-base associées à l'acide salicylique. En déduire la forme prédominante présente dans le collyre.

Pour des raisons pratiques, le dosage est effectué en milieu basique. Dans ces conditions, la forme prédominante déterminée à la question **Q8** reste la même.

Q9. Justifier que la solution aqueuse d'acide salicylique en milieu basique est incolore.

On prépare, en milieu basique, une gamme d'étalonnage de solutions aqueuses d'acide salicylique de concentration en masse C_m. On mesure, à la longueur d'onde λ = 295 nm, l'absorbance A des différentes solutions. La figure 1 ci-dessous présente la courbe d'étalonnage $A = f(C_m)$ obtenue.

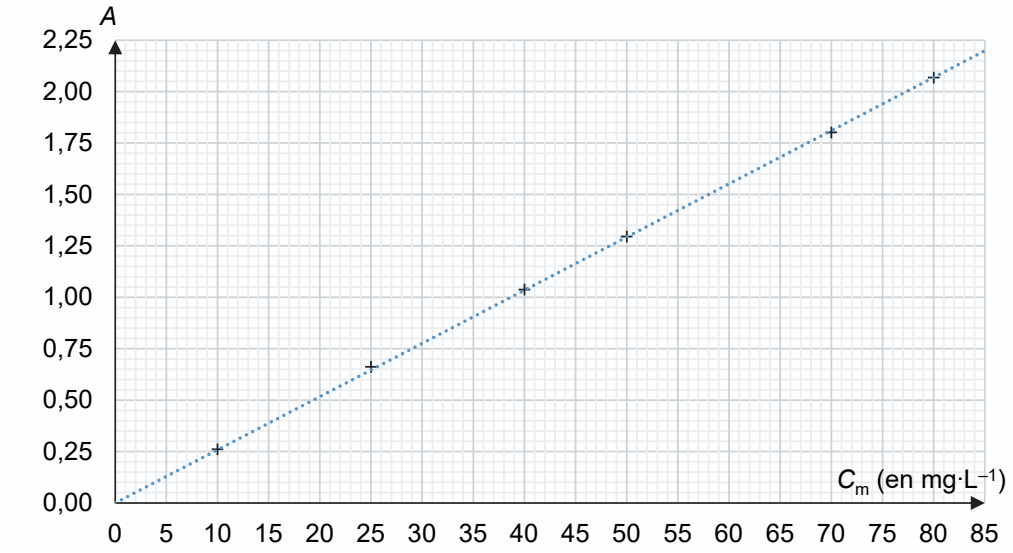


Figure 1. Courbe d'étalonnage de l'acide salicylique dans le collyre à λ = 295 nm

Q10. Justifier la nécessité de diluer le collyre afin de pouvoir exploiter la courbe d'étalonnage.
Le collyre est dilué 20 fois : on mesure, pour la solution obtenue, une absorbance A = 1,27.

Q11. En assimilant l'incertitude-type sur la concentration du collyre dilué à l'incertitude liée à la lecture graphique, déterminer si la concentration en acide salicylique du collyre est en accord avec la valeur indiquée sur la notice.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 2 / 3
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé
scanner ou cliquer

3. Synthèse de l'aspirine

En 1898, le chimiste Félix Hoffmann a synthétisé pour la première fois l'acide acétylsalicylique dans le but d'améliorer l'assimilation par le corps humain des médicaments à base d'acide salicylique. Cette synthèse repose sur la réaction entre l'anhydride éthanoïque et l'acide salicylique. On admet que cette transformation chimique est totale.

Données :

- propriétés physico-chimiques de quelques espèces chimiques :

Espèce chimique	Acide salicylique	Anhydride éthanoïque	Acide acétylsalicylique
Formule brute	$C_7H_6O_3$	$C_4H_6O_3$	$C_9H_8O_4$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	138	102	180
Solubilité dans l'eau à 25 °C	Peu soluble		Peu soluble
Pictogramme de sécurité			

- la solubilité des espèces chimiques étudiées dans cet exercice augmente lorsque la température de la solution augmente ;
- masse volumique de l'anhydride éthanoïque à 25 °C : ρ = 1,08 $g \cdot mL^{-1}$.

La synthèse de l'acide acétylsalicylique est modélisée par la réaction suivante :

$$C_7H_6O_3(s) + C_4H_6O_3(\ell) \rightarrow C_2H_4O_2(\ell) + C_9H_8O_4(s)$$

Le protocole expérimental mis en œuvre pour la synthèse étudiée est :

Étape A
- placer une masse de m = 2,0 g d'acide salicylique et un volume de V = 3,0 mL d'anhydride éthanoïque dans un erlenmeyer ;
- ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, puis chauffer à reflux pendant 20 minutes environ ;
- arrêter le chauffage et laisser refroidir le mélange réactionnel à température ambiante ;

Étape B
- ajouter avec précaution 25 mL d'eau froide ;
- placer l'erlenmeyer dans un bain de glace : des cristaux apparaissent au bout d'environ 10 minutes ;
- filtrer les cristaux obtenus sur filtre Büchner et les rincer à l'eau froide ;
- sécher plusieurs fois les cristaux formés entre deux morceaux de papier filtre ;
- mettre l'aspirine obtenue à l'étuve.

Q12. Indiquer les consignes de sécurité à appliquer lors de cette synthèse.

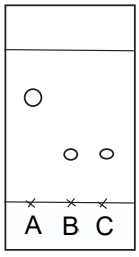
Q13. Présenter deux avantages du chauffage à reflux lors de la synthèse.

Q14. Nommer les étapes A et B du protocole expérimental.

Q15. Justifier l'utilisation d'eau froide et d'un bain de glace lors de l'étape B.

Afin d'identifier les produits synthétisés, on réalise une chromatographie sur couche mince. Les différents échantillons sont dissous dans l'éluant.

Le chromatogramme obtenu est schématisé ci-contre.



Dépôt A : acide salicylique

Dépôt B : aspirine commerciale

Dépôt C : produit synthétisé

Q16. Interpréter le chromatogramme.

Q17. Déterminer le réactif limitant dans ce protocole. En déduire la masse d'aspirine théorique, notée $m_{théo}$, que l'on peut obtenir lors de la synthèse.

On obtient une masse expérimentale d'aspirine m_{exp} = 2,2 g.

Q18. Calculer le rendement de cette synthèse. Commenter.

Le corrigé détaillé est sur galilee.ac
Page 3 / 3
Sujet officiel du baccalauréat · Ministère de l'Éducation nationale
Voir le corrigé scanner ou cliquer