De l'acide salicylique à l'aspirine

Bac Métropole Septembre 2026 Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

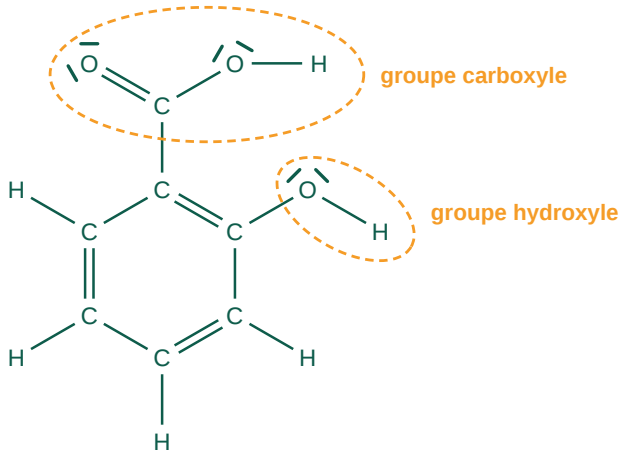
Q1 Représenter le schéma de Lewis de l'acide salicylique, puis entourer et nommer les deux groupes caractéristiques de la molécule.

On reprend la formule développée en ajoutant les doublets non liants : chaque atome d'oxygène porte deux doublets non liants ; les atomes de carbone et d'hydrogène n'en portent pas.

Chaque atome C et O est ainsi entouré de quatre doublets (règle de l'octet), chaque atome H d'un seul (règle du duet).

Schéma de Lewis ci-dessous ; groupes caractéristiques : **carboxyle** ($-\mathrm{COOH}$) et **hydroxyle** ($-\mathrm{OH}$).

PIÈGE
Oublier les doublets non liants des trois atomes d'oxygène : sans eux, c'est une formule développée, pas un schéma de Lewis. Le groupe carboxyle s'entoure en entier, atome de carbone compris.



Q1 · Schéma de Lewis de l'acide salicylique : les doublets non liants sont les tirets portés par les atomes d'oxygène

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

Données utiles couples $\mathrm{C_7H_6O_3/C_7H_5O_3^-}$ et $\mathrm{C_7H_5O_3^-/C_7H_4O_3^{2-}}$

Une espèce amphotère est à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

L'ion $\mathrm{C_7H_5O_3^-}$ est la base du couple $\mathrm{C_7H_6O_3/C_7H_5O_3^-}$ et l'acide du couple $\mathrm{C_7H_5O_3^-/C_7H_4O_3^{2-}}$.

L'espèce amphotère est l'ion $\mathrm{C_7H_5O_3^-}$.

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

Données utiles $s = 2{,}24\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$; $V = 200\ \mathrm{mL} = 0{,}200\ \mathrm{L}$

La solution est saturée lorsque la concentration en masse du soluté dissous atteint la solubilité s. La masse minimale à peser est donc celle qui se dissout dans le volume V :

$$m_{\min} = s \times V = 2{,}24 \times 0{,}200 = 0{,}448\ \mathrm{g}$$

$m_{\min} = 0{,}448\ \mathrm{g}$

PIÈGE
Laisser le volume en mL : on obtiendrait 448 g, valeur absurde pour 200 mL d'eau.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme s et V. « Minimale » : en pesant davantage, le surplus reste solide au fond et la solution est toujours saturée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

2.24 × 0.200
≈ 0.448

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

Données utiles $s = 2{,}24\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans la solution saturée, la concentration en masse apportée est égale à s. La concentration en quantité de matière s'en déduit :

$$C = \frac{s}{M} = \frac{2{,}24}{138} = 1{,}62 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Vérification : $C = \dfrac{m_{\text{min}}}{M \times V} = \dfrac{0{,}448}{138 \times 0{,}200}$ donne la même valeur.

$C = 1{,}62 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 16{,}2\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur attendue.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{2.24}{138}$
≈ 0.01623188

$\dfrac{0.448}{138 \times 0.200}$
≈ 0.01623188

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

L'acide salicylique cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$) :

$$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-\,(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq})$$

PIÈGE
Écrire une flèche simple : la question suivante montre que la transformation n'est pas totale, d'où la double flèche. Vérifier aussi la conservation des charges.

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

Données utiles $\text{pH} = 2{,}4$; $C = 1{,}62 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q4) ; $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Concentration en ions oxonium à l'équilibre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^\circ \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}4} = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si l'acide était fort, sa réaction avec l'eau serait totale et on aurait $[\text{H}_3\text{O}^+] = C = 1{,}62 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} = -\log(C/c^\circ) = 1{,}8$.

Or $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} < C$ (le pH mesuré est supérieur à 1,8). Le taux d'avancement final vaut

$$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C} = \frac{4{,}0 \times 10^{-3}}{1{,}62 \times 10^{-2}} = 0{,}25 < 1$$

$\tau \approx 0{,}25 < 1$: la transformation n'est pas totale, l'acide salicylique est un acide **faible** dans l'eau.

MÉTHODE
Acide fort ou faible : comparer $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ à la concentration apportée C (ou le pH à $-\log C$). Égalité : acide fort. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} < C$: acide faible.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$10^{-2.4}$
≈ 0.003981072

$-\log(1.62 \times 10^{-2})$
≈ 1.790485

$\dfrac{3.98 \times 10^{-3}}{1.62 \times 10^{-2}}$
≈ 0.245679

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

Données utiles $[H_3O^+]_{éq} = 3{,}98 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q6) ; $C = 1{,}62 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q4) ; valeur tabulée $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}0$

$$K_{A1} = \frac{[C_7H_5O_3^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[C_7H_6O_3]_{éq} \times c^\circ}$$

D'après l'équation de la réaction (Q5), il se forme autant d'ions salicylate que d'ions oxonium, et l'acide restant est celui qui n'a pas réagi :

- $[C_7H_5O_3^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 3{,}98 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$;
- $[C_7H_6O_3]_{éq} = C - [H_3O^+]_{éq} = 1{,}62 \times 10^{-2} - 3{,}98 \times 10^{-3} = 1{,}22 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$K_{A1} = \frac{(3{,}98 \times 10^{-3})^2}{1{,}22 \times 10^{-2} \times 1} = 1{,}3 \times 10^{-3} \qquad \mathrm{p}K_{A1} = -\log K_{A1} = 2{,}9$$

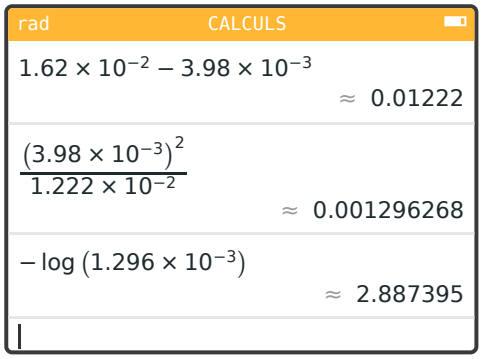
Commentaire : cette valeur est très proche de la valeur tabulée 3,0 (écart de 0,1). Le pH n'est donné qu'au dixième près : avec $\mathrm{pH} = 2{,}45$, le même calcul donne 3,0. Le résultat est donc cohérent avec la donnée.

$\mathrm{p}K_{A1} \approx 2{,}9$, en accord avec la valeur tabulée 3,0.

PIÈGE
Prendre $[C_7H_6O_3]_{éq} = C$: un quart de l'acide a réagi (Q6), on ne peut pas le négliger. On trouverait $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}0$ par un calcul faux.

COMPRENDRE
Un pH donné à 0,1 près fixe $[H_3O^+]$ à environ 25 % près : un $\mathrm{p}K_A$ calculé à partir d'un pH n'est fiable qu'à 0,1 ou 0,2 unité.

À LA CALCULATRICE



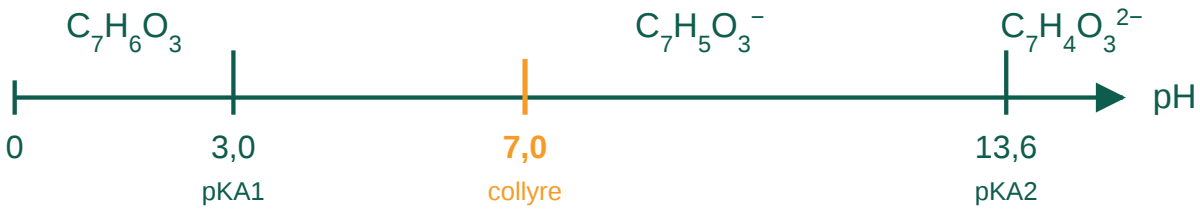
Q8 Représenter le diagramme de prédominance des différentes formes acide-base associées à l'acide salicylique. En déduire la forme prédominante dans le collyre.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}0$; $\mathrm{p}K_{A2} = 13{,}6$; pH du collyre : 7,0

L'acide d'un couple prédomine pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, sa base conjuguée pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$. D'où trois domaines, séparés par 3,0 et 13,6 (diagramme ci-dessous).

Pour le collyre : $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}0 < \mathrm{pH} = 7{,}0 < \mathrm{p}K_{A2} = 13{,}6$.

Dans le collyre, la forme prédominante est l'ion salicylate $C_7H_5O_3^-$.



Q8 · Diagramme de prédominance ; en orange, le pH du collyre

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

Données utiles spectre d'absorption : deux pics, vers 225 nm et 295 nm ; absorbance nulle au-delà de 350 nm environ

Le domaine du visible correspond aux longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 800 nm.

D'après le spectre, la solution n'absorbe que pour $\lambda < 350$ nm environ, c'est-à-dire dans l'ultraviolet ; son absorbance est nulle entre 400 nm et 800 nm.

La solution n'absorbe aucune radiation visible : elle est incolore.

COMPRENDRE
Une solution est colorée si elle absorbe dans le visible ; elle prend alors la couleur complémentaire de la couleur absorbée. Ici le dosage reste possible, mais avec un spectrophotomètre réglé dans l'UV (295 nm).

Q10 Justifier la nécessité de diluer le collyre afin de pouvoir exploiter la courbe d'étalonnage.

Données utiles notice : $1\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; courbe d'étalonnage tracée de 0 à $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

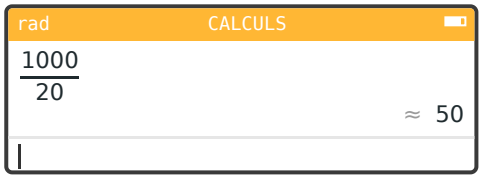
Concentration en masse annoncée du collyre : $C_{m,\text{notice}} = 1\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1} = 1\times10^{3}\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

La gamme d'étalonnage ne dépasse pas $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$: le collyre est plus de dix fois trop concentré. Son absorbance serait très supérieure à 2, hors de la courbe et hors du domaine où le spectrophotomètre mesure correctement (et où la loi de Beer-Lambert est vérifiée).

Il faut diluer le collyre pour ramener sa concentration dans la gamme d'étalonnage (0 à $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ; dilué 20 fois, il est à environ $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

PIÈGE
Comparer $1\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ à $80\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sans convertir. Les deux concentrations doivent être dans la même unité avant toute comparaison.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $A = 1{,}27$; dilution : facteur 20 ; $C_{m,\text{notice}} = 1\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1} = 1000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $u(\alpha\,x) = \alpha\,u(x)$

Lecture graphique. Sur la droite d'étalonnage, l'ordonnée $A = 1{,}27$ correspond à l'abscisse $C_{m,\text{dilué}} = 49\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vérification : la droite passe par l'origine et par le point $(85\ ;\ 2{,}20)$, de coefficient directeur $k = \dfrac{2{,}20}{85} = 0{,}0259\ \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; $\dfrac{A}{k} = \dfrac{1{,}27}{0{,}0259} = 49\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Incertitude de lecture. L'axe des abscisses est gradué tous les $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$: on prend $u(C_{m,\text{dilué}}) = 1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Collyre. Il a été dilué 20 fois :

$C_m = 20\times C_{m,\text{dilué}} = 20\times 49 = 980\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $\qquad$ $u(C_m) = 20\times u(C_{m,\text{dilué}}) = 20\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Comparaison à la notice.

$$\left|\frac{C_m - C_{m,\text{notice}}}{u(C_m)}\right| = \frac{|980-1000|}{20} = 1{,}0$$

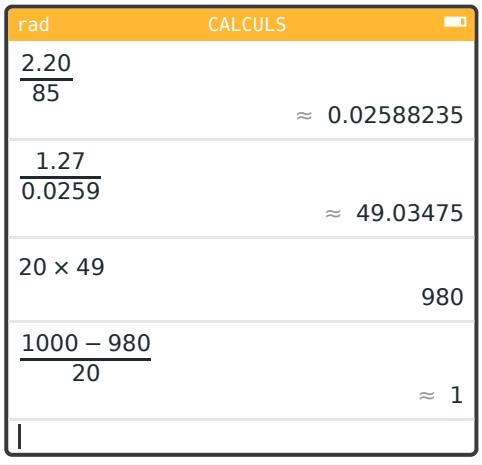
Le quotient est inférieur à 2 : l'écart à la valeur de référence est de l'ordre d'une incertitude-type.

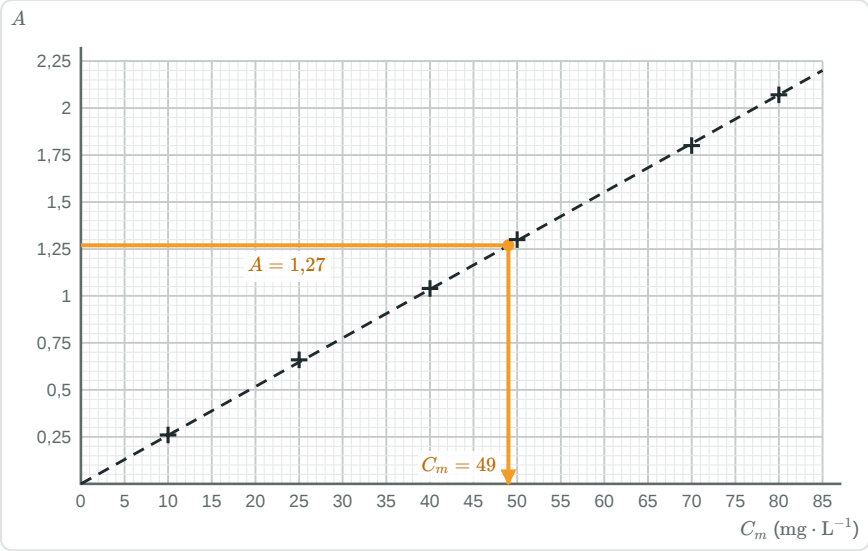
$C_m = 0{,}98\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ avec $u(C_m) = 0{,}02\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; quotient $1{,}0 < 2$: la concentration du collyre est en accord avec la notice.

PIÈGE
Oublier de multiplier aussi l'incertitude par 20, ou comparer directement $49\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à la notice. Une autre incertitude de lecture raisonnable (0,5 ou $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est acceptée si elle est justifiée.

MÉTHODE
Question ouverte, quatre étapes à faire apparaître : lecture sur la droite, incertitude de lecture, retour à la solution mère (valeur et incertitude multipliées par 20), quotient comparé à 2.

À LA CALCULATRICE





Q11 · Figure 1 du sujet, avec la lecture pour $A = 1{,}27$

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

Données utiles pictogrammes du tableau : acide salicylique (nocif ou irritant, corrosif, danger pour la santé) ; anhydride éthanoïque (inflammable, corrosif, toxique) ; aspirine (nocif ou irritant)

Les espèces manipulées sont corrosives, toxiques ou nocives, et l'anhydride éthanoïque est inflammable ; l'acide sulfurique ajouté est lui aussi corrosif.

- Porter une blouse fermée, des lunettes de protection et des gants.
- Travailler sous hotte aspirante, pour ne pas respirer les vapeurs d'anhydride éthanoïque.
- Tenir l'anhydride éthanoïque éloigné de toute flamme ou étincelle : chauffage électrique (chauffe-ballon ou plaque chauffante).

Blouse, lunettes, gants ; manipulation sous hotte ; aucune flamme à proximité.

MÉTHODE
Associer chaque consigne à un pictogramme : corrosif → gants et lunettes ; toxique ou nocif → hotte ; inflammable → pas de flamme. Une consigne justifiée par le tableau vaut mieux qu'une liste générale.

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

- Le chauffage élève la température du mélange réactionnel : la température est un facteur cinétique, la transformation est plus rapide.
- Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le mélange : on chauffe sans perte de matière (réactifs ou produits) et sans rejeter de vapeurs nocives dans la salle.

Le chauffage à reflux accélère la transformation et évite les pertes de matière.

PIÈGE
Écrire que le chauffage « augmente le rendement » : la transformation est déjà totale. Chauffer agit ici sur la durée de la transformation, pas sur son état final.

Q14 Nommer les étapes A et B du protocole expérimental.

Étape A : les réactifs sont mis en présence et chauffés à reflux avec un catalyseur ; c'est la transformation chimique, c'est-à-dire la synthèse proprement dite.

Étape B : on fait cristalliser l'aspirine, on la sépare du mélange par filtration sur Büchner, on la rince et on la sèche ; c'est l'isolement du produit brut.

Étape A : **transformation** (synthèse) ; étape B : **isolement** (séparation) du produit.

COMPRENDRE
Une synthèse comporte quatre étapes : transformation, isolement, purification (ici absente : ce serait une recristallisation) et analyse (la chromatographie de Q16).

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

Données utiles l'aspirine est peu soluble dans l'eau à 25 °C ; la solubilité augmente avec la température

La solubilité de l'aspirine dans l'eau diminue lorsque la température diminue. Déjà peu soluble à 25 °C, l'aspirine l'est encore moins à froid.

- L'ajout d'eau froide et le bain de glace font donc cristalliser le maximum d'aspirine, qui est récupérée sous forme solide par filtration.
- Le rinçage à l'eau froide élimine les impuretés solubles dans l'eau en dissolvant le moins possible de cristaux.

À froid, l'aspirine est très peu soluble : elle cristallise presque entièrement et les pertes par dissolution sont limitées, ce qui améliore le rendement.

COMPRENDRE
L'eau détruit aussi l'excès d'anhydride éthanoïque, d'où l'ajout « avec précaution ». Les autres espèces du mélange (acide éthanoïque, acide sulfurique) sont solubles dans l'eau et partent dans le filtrat.

Q16 Interpréter le chromatogramme.

Données utiles dépôt A : acide salicylique ; dépôt B : aspirine commerciale ; dépôt C : produit synthétisé

- Le dépôt C donne une seule tache : le produit synthétisé ne contient qu'une seule espèce chimique détectable.
- Cette tache est à la même hauteur que celle du dépôt B (aspirine commerciale) : deux espèces qui migrent à la même hauteur dans les mêmes conditions sont identiques ; le produit est de l'aspirine.
- Le dépôt C ne présente pas de tache à la hauteur de celle du dépôt A : il ne contient pas d'acide salicylique.

Le produit synthétisé est de l'aspirine, pure à la précision de la chromatographie (pas de trace d'acide salicylique).

MÉTHODE
Lire une chromatographie en deux temps. Verticalement : nombre de taches d'un dépôt (pur ou mélange). Horizontalement : comparaison des hauteurs avec les références (identification).

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

Données utiles acide salicylique : $m = 2{,}0$ g, $M = 138$ g · mol^{-1} ; anhydride éthanoïque : $V = 3{,}0$ mL, $\rho = 1{,}08$ g · mL^{-1}, $M' = 102$ g · mol^{-1} ; aspirine : $M_{asp} = 180$ g · mol^{-1}

Quantités de matière initiales :

- acide salicylique : $n_1 = \dfrac{m}{M} = \dfrac{2{,}0}{138} = 1{,}4 \times 10^{-2}$ mol ;
- anhydride éthanoïque : $n_2 = \dfrac{\rho \times V}{M'} = \dfrac{1{,}08 \times 3{,}0}{102} = 3{,}2 \times 10^{-2}$ mol.

Les nombres stœchiométriques des deux réactifs valent 1 : on compare directement n_1 et n_2. Comme $n_1 < n_2$, l'acide salicylique est le réactif limitant (l'anhydride éthanoïque est en excès).

La transformation est totale et une mole d'acide salicylique donne une mole d'aspirine : $n_{asp} = x_{max} = n_1$.

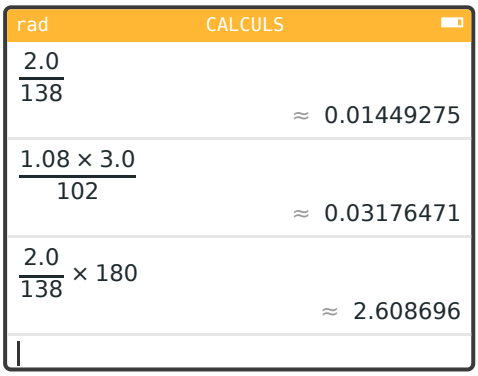
$$m_{théo} = n_1 \times M_{asp} = \frac{m}{M} \times M_{asp} = \frac{2{,}0}{138} \times 180 = 2{,}6 \text{ g}$$

Réactif limitant : l'acide salicylique ; $m_{théo} = 2{,}6$ g

PIÈGE
Comparer les masses (2,0 g et 3,2 g) au lieu des quantités de matière, ou oublier la masse volumique pour l'anhydride, qui est un liquide.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m et V. On garde la valeur non arrondie (2,61 g) pour le calcul du rendement.

À LA CALCULATRICE



Q18 Calculer le rendement de cette synthèse. Commenter.

Données utiles $m_{exp} = 2{,}2$ g ; $m_{théo} = 2{,}61$ g (Q17)

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{théo}} = \frac{2{,}2}{2{,}61} = 0{,}84$$

Commentaire : le rendement est élevé, mais inférieur à 100 % alors que la transformation est totale. Les pertes ont lieu pendant l'isolement : une partie de l'aspirine reste dissoute dans le filtrat et dans l'eau de rinçage, une autre reste sur la verrerie et le papier filtre.

$\eta \approx 0{,}84$, soit 84 % : rendement satisfaisant, limité par les pertes lors de la cristallisation, de la filtration et du rinçage.

COMPRENDRE
Avec $m_{théo}$ arrondie à 2,6 g, on trouve 85 % : les deux valeurs sont acceptées. Un rendement supérieur à 100 % signalerait un produit encore humide ou impur.

À LA CALCULATRICE

