

**BACCALAURÉAT SÉRIE S****Épreuve de PHYSIQUE CHIMIE  
Évaluation des Compétences Expérimentales****Sommaire**

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS .....	2
II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE ....	3
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT .....	4
1. Étude préliminaire des deux médicaments (20 minutes conseillées) .....	7
2. Détermination de la valeur du $pK_a$ de l'acide acétylsalicylique (30 minutes conseillées) .....	7
3. Intérêt relatif des formulations de l'aspirine (10 minutes conseillées) .....	10

## I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS

Tâches à réaliser par le candidat	<p>Dans ce sujet, le candidat doit :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• analyser des documents</li> <li>• évaluer expérimentalement la valeur du <math>pK_a</math> de l'acide acétylsalicylique</li> <li>• compléter le diagramme de prédominance du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate</li> <li>• comparer deux formulations de l'aspirine.</li> </ul>
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valider (VAL) : <b>coefficient 2</b></li> <li>• Réaliser (REA) : <b>coefficient 3</b></li> <li>• s'Approprier (APP) : <b>coefficient 1</b></li> </ul>
Préparation du poste de travail	<p><u>Précautions de sécurité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vérifier la présence des gants et des lunettes.</li> </ul> <p><u>Avant le début des épreuves</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• mettre l'ordinateur et le pH-mètre sous tension</li> <li>• réaliser l'étalonnage du pH-mètre avec soin avant l'arrivée du candidat</li> <li>• ouvrir le logiciel du tableur-grapheur où les grandeurs <math>pH</math>, <math>V_b</math> sont créées et <math>R</math> est préprogrammé</li> <li>• veiller à ce que les options d'utilisation du logiciel soient identiques sur tous les postes.</li> </ul> <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• remettre tous les appareils dans le même état initial</li> <li>• vérifier qu'aucune sauvegarde n'a été effectuée par le candidat</li> <li>• vider la presse-papiers</li> <li>• réapprovisionner le poste en aspirine, en soude et en eau distillée</li> <li>• prévoir, sur une clé USB, un fichier de secours contenant un jeu de mesures du <math>pH</math>, du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé</li> </ul> <p><math>V_b</math> et de la grandeur <math>R = \log \left( \frac{c_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - c_b \cdot V_b} \right)</math></p> <p>Ce fichier est à fournir au candidat qui aurait obtenu des mesures inexploitable.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prévoir un second fichier comportant le contenu du fichier précédent avec la courbe <math>pH = f(R)</math> déjà tracée.</li> </ul>
Déroulement de l'épreuve. Gestion des différents appels.	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• lecture du document, réponses aux questions (<b>20 minutes</b>)</li> <li>• détermination de la valeur du <math>pK_a</math> à partir des mesures (<b>30 minutes</b>)</li> <li>• commentaires et conclusion sur les formulations (<b>10 minutes</b>)</li> </ul> <p><b><u>Il est prévu deux appels obligatoires de la part du candidat.</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Avant l'appel 1</b>, l'examineur vérifie que le candidat a ajusté correctement la burette.</li> <li>• Lors de <b>l'appel 1</b>, l'évaluateur observe l'organisation du poste de travail, et la précision du volume d'hydroxyde de sodium versé.</li> <li>• <b>Avant l'appel 2</b>, l'examineur vérifie la cohérence des mesures du candidat.</li> <li>• Lors de <b>l'appel 2</b>, l'examineur vérifie l'exploitation des résultats expérimentaux.</li> <li>• Le reste du temps, l'examineur observe le candidat en continu.</li> </ul>
Remarques	Les fiches II et III sont à adapter en fonction du matériel utilisé par les candidats au cours de l'année.

## II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE

La version modifiable de l'ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT jointe à la version .pdf vous permettra d'adapter le sujet à votre matériel. Cette adaptation ne devra entraîner EN AUCUN CAS de modifications dans le déroulement de l'évaluation

**Paillasse candidats**

- une calculette type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un pH-mètre correctement étalonné et du papier Joseph
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur où les grandeurs  $pH$ ,  $V_b$  sont créées et  $R$  est préprogrammé
- un agitateur magnétique et deux barreaux aimantés
- un mortier et un pilon
- une burette graduée de 25,0 mL
- deux béchers de 250 mL
- un bécher de 100 mL
- un bécher de 50 mL
- une éprouvette graduée de 250 mL
- un agitateur en verre
- une spatule
- eau distillée
- un comprimé d'Aspirine du Rhône® 500 mg
- un sachet d'Aspégic® 500 mg
- un flacon contenant 50 mL d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- une paire de lunettes
- une paire de gants

**Paillasse professeur**

- les solutions d'étalonnage du pH-mètre ;
- une clef USB avec un fichier de secours contenant un jeu de mesures du  $pH$  et du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé  $V_b$  et la grandeur  $R = \log \left( \frac{c_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - c_b \cdot V_b} \right)$  à fournir au candidat qui aurait obtenu des mesures inexploitable ;
- prévoir un second fichier comportant le contenu du fichier précédent avec la courbe  $pH = f(R)$  déjà tracée.

**Document mis à disposition des candidats**

- la notice d'utilisation simplifiée du tableur-grapheur.

## III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

Ce sujet comporte **sept** feuilles individuelles sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.  
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.  
En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.  
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

**L'utilisation d'une calculatrice ou d'un ordinateur autres que ceux fournis n'est pas autorisée.**

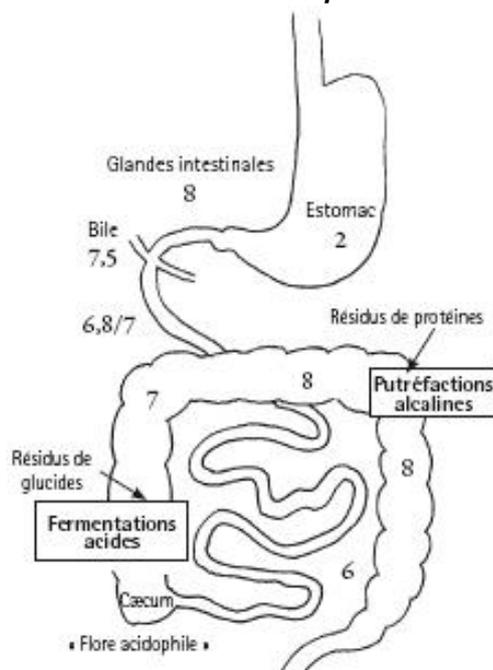
**CONTEXTE DU SUJET**

Il est banal de « prendre une aspirine », tant ce médicament est usuel ; c'est l'un des produits pharmaceutiques des plus consommés au monde. En pharmacie pourtant, choisir une « aspirine » n'est pas si simple : l'acide acétylsalicylique, son principe actif, apparaît dans une quarantaine de formulations. Dans une officine, la pharmacienne renseigne un patient sur le mode d'administration adapté.

***Le but de cette épreuve est d'étudier deux formulations voisines d'aspirine.***

**DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT****Document 1 : Extraits des notices de deux formulations de l'aspirine**

Aspirine du Rhône® 500 mg	Aspégic® 500 mg
<i>dans quels cas utiliser ce médicament ?</i>	
Ce médicament est un antalgique (il calme la douleur) et un antipyrétique (il fait baisser la fièvre). Ce médicament contient de l'aspirine. Il est indiqué en cas de douleur et/ou fièvre telles que maux de tête, états grippaux, douleurs dentaires, courbatures.	Ce médicament contient de l'aspirine. Il est indiqué en cas de douleur et/ou fièvre telles que maux de tête, états grippaux, douleurs dentaires, courbatures et dans le traitement de certaines affections rhumatismales chez l'adulte.
<i>mode et voie d'administration</i>	
Voie orale. Les comprimés sont à avaler tels quels avec une boisson (par exemple eau, lait, jus de fruit).	Voie orale. Verser le contenu du sachet dans un verre puis ajouter une petite quantité de boisson (par exemple eau, lait, jus de fruit).
<i>principe actif</i>	
acide acétylsalicylique 500,0 mg.	acétylsalicylate de lysine 900 mg (quantité correspondante en acide acétylsalicylique : 500 mg).
<i>liste partielle des excipients</i>	
Amidon de maïs, gel de silice.	glycine, lactose.

**Document 2 : Valeurs du pH dans les diverses parties du tube digestif**

Chaque viscère de l'appareil digestif fonctionne de manière optimale dans des conditions acido-basiques qui lui sont propres.

L'absorption des nutriments se fait dans l'estomac et dans l'intestin grêle.

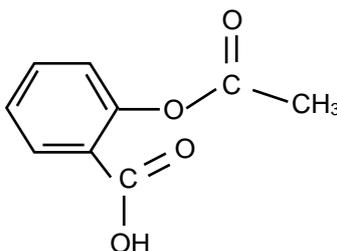
Au niveau de l'estomac, un milieu acide prédomine.

Le *pH* gastrique (*pH* de l'estomac) prend typiquement les valeurs suivantes :

- 1,5 pendant la nuit (1/3 du temps) ;
- entre 2 et 5 pendant les périodes digestives (2/3 du temps). Le *pH* est environ égal à 2 en début de digestion et à 5 en fin de digestion.

**Document 3 : Donnée chimique concernant l'acide acétylsalicylique**Solubilité : 3,3 g.L<sup>-1</sup> à 20°C.

Représentation de la molécule :

**Matériel mis à disposition du candidat**

- une calculatrice type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un pH-mètre étalonné et du papier Joseph
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur où les grandeurs  $pH$ ,  $V_b$  sont créées et  $R$  est préprogrammé
- un agitateur magnétique et deux barreaux aimantés
- un mortier et un pilon
- une burette graduée de 25,0 mL
- deux béchers de 250 mL
- un bécher de 100 mL
- un bécher de 50 mL
- une éprouvette graduée de 250 mL
- un agitateur en verre
- une spatule
- de l'eau distillée
- un comprimé d'Aspirine du Rhône® 500 mg
- un sachet d'Aspégic® 500 mg
- un flacon contenant 50 mL d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- une paire de lunettes
- une paire de gants

**TRAVAIL À EFFECTUER****1. Étude préliminaire des deux médicaments** (20 minutes conseillées)

- dissoudre chaque médicament dans 200 mL d'eau distillée à l'aide de la verrerie adaptée (pour le comprimé d'Aspirine du Rhône®, écraser préalablement celui-ci à l'aide du pilon et du mortier)
- mélanger à l'aide de l'agitateur en verre
- observer l'aspect de chacune de ces solutions et décrire ces observations dans le tableau ci-dessous.

<u>Aspirine du Rhône®</u>	<u>Aspégic®</u>
Mélange hétérogène (Je pense)	Mélange homogène (Je pense)

Montrer par le calcul que l'aspect de la solution d'Aspirine du Rhône® n'est pas dû à un problème de solubilité de l'acide salicylique.

On rappelle que la solubilité est la concentration massique maximale en molécules dissoutes par litre de solution, avant la saturation.

Solubilité acide : 3,3g/L

Ici, on a dissous 0,5g d'acide dans 200mL d'eau, la concentration massique est donc :

$$C_m = m/v = 0,5/0,2 = 2,5\text{g/L} < 3,3$$

La solution n'est pas saturée, l'aspect ne viens pas d'ici

Émettre une hypothèse expliquant la raison de l'aspect de la solution.

Peut-être les autres composants ?

**2. Détermination de la valeur du  $pK_a$  de l'acide acétylsalicylique** (30 minutes conseillées)

- Ajouter un barreau aimanté dans la solution d'Aspégic® et placer la solution sous agitation magnétique.
- Le pH-mètre étant déjà étalonné, mesurer le  $pH$  de la solution d'Aspégic® puis celui de la solution d'Aspirine du Rhône®, sans retirer la cellule de mesure de cette dernière solution une fois la mesure faite et maintenir l'agitation à l'aide d'un barreau aimanté.

Noter les valeurs des  $pH$  dans le tableau ci-dessous :

<u>Aspégic®</u>	<u>Aspirine du Rhône®</u>
$pH_1 = \dots\dots\dots$	$pH_2 = \dots\dots\dots$

- Préparer la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire en soluté apporté  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Dans la solution d'Aspirine du Rhône® contenant la sonde du pH-mètre :
  - ajouter  $V_b = 10,0 \text{ mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium à l'aide de la burette ;
  - mesurer le  $pH$  du mélange en maintenant l'agitation ;
  - saisir les valeurs de  $pH$  et  $V_b$  (en litre) dans le tableur-grapheur préprogrammé ;

- poursuivre les ajouts de solution d'hydroxyde de sodium de 2,0 mL en 2,0 mL jusqu'à atteindre un volume total  $V_b = 20,0$  mL, en mesurant le  $pH$  à chaque ajout et en compléter le tableau du tableur-grapheur.

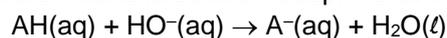
APPEL n°1		
	<b>Appeler le professeur pour <u>valider une mesure</u> ou en cas de difficulté</b>	

On note **AH** l'acide acétylsalicylique et **A<sup>-</sup>** l'ion acétylsalicylate (sa base conjuguée).

Ce couple acide faible / base faible a une constante d'acidité  $K_a$ . On note  $pK_a = -\log K_a$ .

Dans le comprimé d'Aspirine du Rhône® est présente une masse  $m$  d'acide acétylsalicylique (voir le document). La masse molaire moléculaire de l'acide acétylsalicylique vaut  $M = 180,0$  g.mol<sup>-1</sup>.

L'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium dans la solution d'aspirine se traduit par la réaction d'équation :



On admet que, dans les conditions de l'expérience, le  $pH$  du mélange a pour expression :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{c_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - c_b \cdot V_b} \right)$$

Le tableur-grapheur a calculé la valeur de la grandeur  $R = \log \left( \frac{c_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - c_b \cdot V_b} \right)$  pour chaque valeur de  $V_b$ .

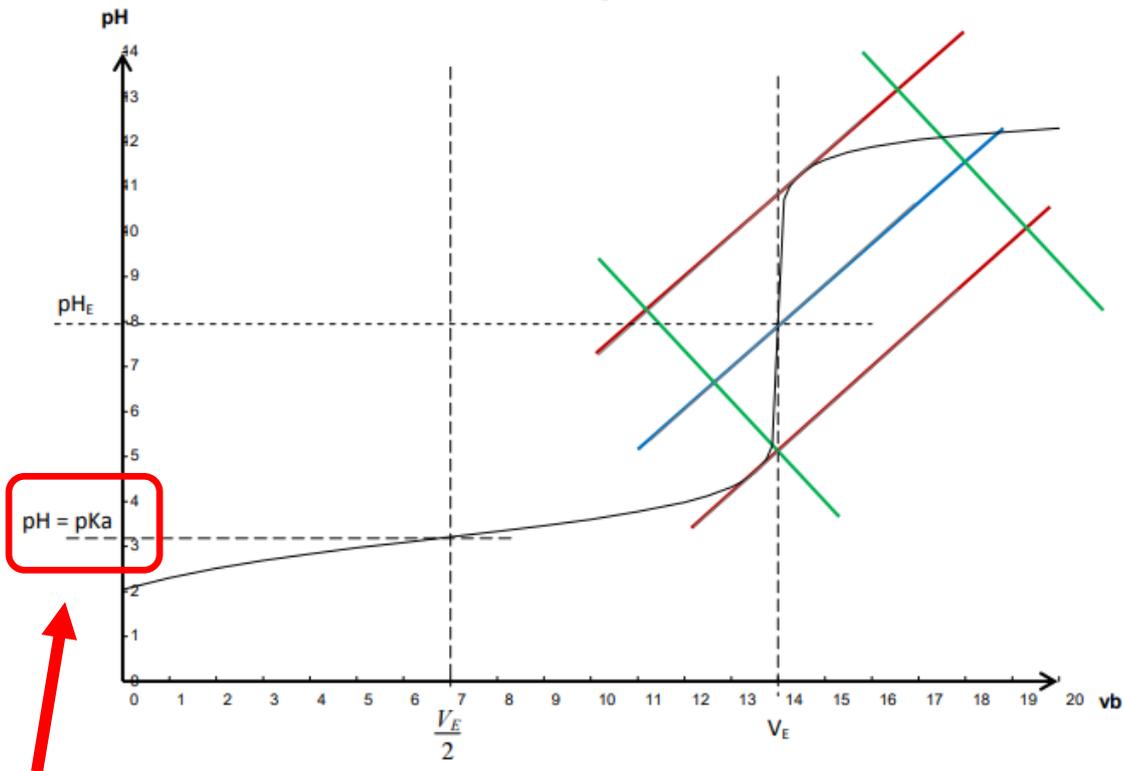
Afficher la courbe  $pH = f(R)$ .

APPEL n°2		
	<b>Appeler le professeur pour lui présenter la courbe ou en cas de difficulté</b>	

Déduire de cette courbe la valeur du  $pK_a$  du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate, en expliquant la méthode mise en œuvre.

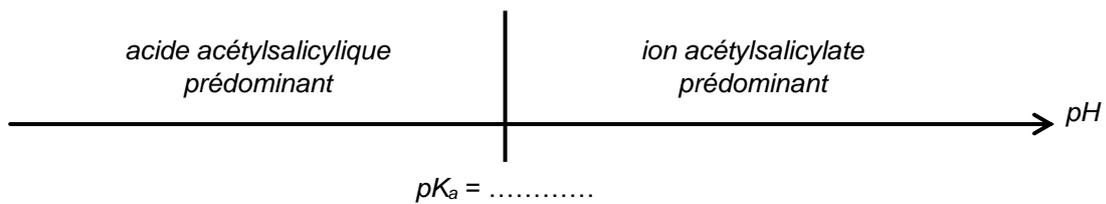
**Il faut d'abord déterminer l'équivalence (méthode des tangente), et à partir de là on détermine le  $pK_a$ ; voir schémas :**

Exemple



Le pKa est le pH à la demi équivalence, donc on lit simplement sur le graphique

À l'aide de la valeur déterminée pour le  $pK_a$  du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate, compléter le diagramme de prédominance ci-dessous.



APPEL FACULTATIF		
	Appeler le professeur en cas de difficulté	

**3. Intérêt relatif des formulations de l'aspirine** (10 minutes conseillées)

Seul l'acide acétylsalicylique sous sa forme AH exerce une action corrosive sur les muqueuses du tube digestif. L'Aspirine du Rhône® a été commercialisée en 1908. L'Aspégic® a été commercialisée en 1982. Lorsque chacun des médicaments a été dissous dans l'eau, sous quelle forme se trouve alors l'acide acétylsalicylique ?

.....

.....

.....

.....

Expliquer en quoi l'Aspégic® amène une amélioration par rapport à l'Aspirine du Rhône®.

Sous forme de sachet donc plus facile à ingérer

Amélioration par rapport à l'estomac s'il contient moins ions acétylsalicylate que l'autre (par rapport au pH et au pKa)

La pharmacienne recommande de prendre l'Aspirine du Rhône® en fin de digestion. À l'aide des documents fournis, justifier son conseil.

Par rapport au pH trouvé avant et au pKa.

Si le médicament contient des ions acétylsalicylate (en majorité si  $\text{pH} > \text{pKa}$ ), alors il exerce une action corrosive sur les muqueuses du tube digestif → pas recommandé pendant la digestion.

En fin de digestion le pH est à 5 (voir doc) donc plus proche de la forme basique, moins de modification

(car pH à 2 avant)