L'aspirine

Bac S 2009 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Donner le nom du groupe caractéristique encadré dans la formule topologique de la salicine.

Le groupe encadré est $-\mathrm{OH}$, porté par un carbone tétraédrique.

Salicine : groupe **hydroxyle** (famille des alcools).

1.1.2 Donner le nom du groupe caractéristique encadré dans la formule topologique de l'acide salicylique.

Le groupe encadré est $-\mathrm{COOH}$.

Acide salicylique : groupe **carboxyle** (famille des acides carboxyliques).

PIÈGE
Répondre « hydroxyle » ou « carbonyle » : le carbone porte à la fois $\mathrm{C{=}O}$ et $-\mathrm{OH}$, l'ensemble forme un seul groupe, le carboxyle.

1.1.3 Donner le nom du groupe caractéristique encadré dans la formule topologique de l'acide acétylsalicylique.

Le groupe encadré est $-\mathrm{O}-\mathrm{CO}-\mathrm{CH_3}$: un carbone doublement lié à un oxygène et simplement lié à un autre oxygène, lui-même lié au cycle.

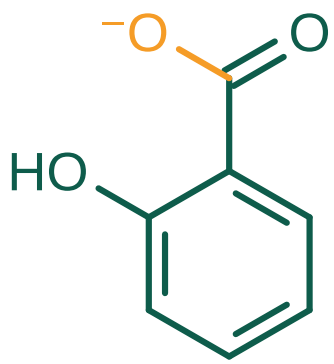
Acide acétylsalicylique : groupe **ester**.

1.2 Donner la formule topologique de l'ion salicylate, base conjuguée de l'acide salicylique.

La base conjuguée s'obtient en retirant un ion $\mathrm{H^+}$ à l'acide. C'est le groupe carboxyle qui le cède : $-\mathrm{COOH}$ devient $-\mathrm{COO}-$.

Ion salicylate : voir la formule ci-dessous (groupe carboxylate $-\mathrm{COO}-$, groupe hydroxyle inchangé).

PIÈGE
Oublier la charge négative, ou retirer le H du groupe hydroxyle fixé au cycle au lieu de celui du groupe carboxyle.



ion salicylate

1.2 · Formule topologique de l'ion salicylate

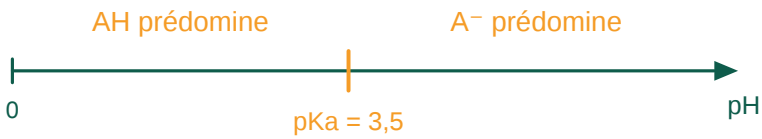
1.3.1 Tracer le diagramme de prédominance du couple $\mathrm{AH/A^-}$ (acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate).

Données utiles $pK_a = 3{,}5$

Pour $\mathrm{pH} < pK_a$, l'acide AH prédomine ; pour $\mathrm{pH} > pK_a$, la base $\mathrm{A^-}$ prédomine ; pour $\mathrm{pH} = pK_a$, $[\mathrm{AH}] = [\mathrm{A^-}]$.

Frontière à $\mathrm{pH} = 3{,}5$: AH à gauche, $\mathrm{A^-}$ à droite (voir le diagramme).

MÉTHODE
Un diagramme de prédominance est un axe de pH gradué par le seul pK_a : l'acide du côté des pH faibles, la base du côté des pH élevés.



1.3.1 · Diagramme de prédominance du couple AH/A⁻

1.3.2 Le pH de l'estomac est voisin de 1 : citer l'espèce prédominante du couple.

$\mathrm{pH} \approx 1 < pK_a = 3{,}5$: on est dans le domaine de l'acide.

Dans l'estomac, c'est la forme acide AH (l'acide acétylsalicylique) qui prédomine.

1.4.1 Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions oxonium présents dans l'estomac.

La base $\mathrm{HCO_3^-}$ capte l'ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$:

$$\mathrm{HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \rightleftharpoons (CO_2, H_2O)(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
$(\mathrm{CO_2, H_2O})$ désigne le dioxyde de carbone dissous : c'est l'acide conjugué de l'ion hydrogénocarbonate.

1.4.2 Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction.

Données utiles pK_a du couple $(\mathrm{CO_2, H_2O})/\mathrm{HCO_3^-}$: 6,4

L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression de K :

$$K = \frac{[\mathrm{CO_2, H_2O}]_{éq}}{[\mathrm{HCO_3^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}$$

La constante d'acidité du couple est $K_a = \dfrac{[\mathrm{HCO_3^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{CO_2, H_2O}]_{éq}}$: la réaction étudiée est l'inverse de celle qui définit K_a.

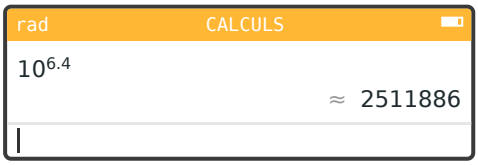
Donc $K = \dfrac{1}{K_a} = 10^{pK_a} = 10^{6{,}4}$

$K = 2{,}5 \times 10^6$

COMPRENDRE
K est très supérieure à 10^4 : la réaction peut être considérée comme totale.

MÉTHODE
Pour une réaction acide-base, comparer son équation à celle qui définit K_a : même sens, $K = K_a$; sens inverse, $K = 1/K_a$.

À LA CALCULATRICE



1.4.3 Le quotient de réaction initial est faible par rapport à K : en déduire l'influence des ions hydrogénocarbonate sur le pH de l'estomac.

$Q_{r,i} < K$: le système évolue dans le sens direct de l'équation, celui qui consomme les ions H_3O^+.

La concentration $[H_3O^+]$ diminue ; or $pH = -\log[H_3O^+]$.

Les ions hydrogénocarbonate font augmenter le pH de l'estomac : le milieu devient moins acide.

COMPRENDRE
Critère d'évolution : si $Q_r < K$, sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse ; si $Q_r = K$, l'équilibre est atteint.

2.1 Lequel des deux montages (a) ou (b) permet de réaliser un chauffage à reflux ? Justifier.

Montage (a) : un réfrigérant à boules vertical surmonte l'erlenmeyer chauffé. Les vapeurs s'y liquéfient et retombent dans le mélange réactionnel : on chauffe sans perdre de matière.

Montage (b) : colonne de Vigreux, thermomètre en tête de colonne, réfrigérant incliné et récipient de récupération : c'est une distillation fractionnée, qui sépare les constituants.

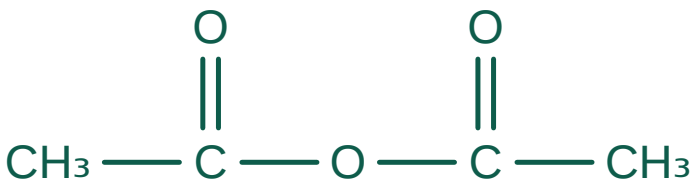
Le chauffage à reflux est le montage (a).

2.2.1 Donner la formule semi-développée de l'anhydride acétique (ou éthanoïque).

Deux groupes CH_3-CO^- reliés par un atome d'oxygène :

$CH_3-CO-O-CO-CH_3$, soit $C_4H_6O_3$ (formule détaillée ci-dessous).

COMPRENDRE
La formule brute donne $M = 4 \times 12 + 6 \times 1 + 3 \times 16 = 102\ g \cdot mol^{-1}$, la valeur de l'énoncé.



2.2.1 · Formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque

2.2.2 Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque plutôt que l'acide acétique pour cette synthèse ?

Avec l'acide éthanoïque, l'estérification est lente et limitée : elle conduit à un équilibre.

Avec l'anhydride éthanoïque, la transformation est rapide et totale.

L'anhydride permet d'obtenir l'ester avec un meilleur rendement.

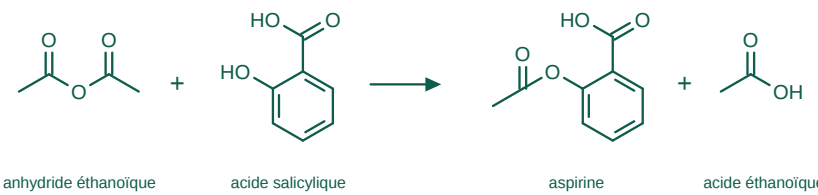
COMPRENDRE
Avec l'anhydride, il ne se forme pas d'eau : la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, ne peut pas avoir lieu.

2.2.3 Écrire l'équation de la synthèse de l'aspirine à partir de l'anhydride acétique et de l'acide salicylique.

Le groupe hydroxyle de l'acide salicylique est transformé en groupe ester ; il se forme aussi de l'acide éthanoïque.

$C_4H_6O_3 + C_7H_6O_3 \longrightarrow C_9H_8O_4 + C_2H_4O_2$ (formules topologiques ci-dessous)

MÉTHODE
Vérifier la conservation des éléments : 11 C, 12 H et 6 O de chaque côté.



2.2.3 · Équation de la synthèse en formules topologiques

2.3.1 À quoi sert l'acide sulfurique ?

Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la transformation sans modifier l'état final.

2.3.2 Calculer les quantités de matière des réactifs introduits. Déterminer le réactif limitant.

Données utiles $m_{ac} = 10{,}0$ g ; $V_{anh} = 12{,}0$ mL ; $\rho = 1{,}08$ g · mL^{-1} ; $M_{ac} = 138$ g · mol^{-1} ; $M_{anh} = 102$ g · mol^{-1}

Acide salicylique (solide) : $n_{ac} = \dfrac{m_{ac}}{M_{ac}} = \dfrac{10{,}0}{138} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol

Anhydride éthanoïque (liquide) : $n_{anh} = \dfrac{\rho\, V_{anh}}{M_{anh}} = \dfrac{1{,}08 \times 12{,}0}{102} = 0{,}127$ mol

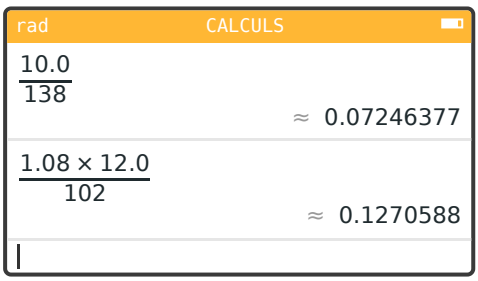
Les deux réactifs réagissent mole à mole et $n_{ac} < n_{anh}$.

$n_{ac} = 7{,}25 \times 10^{-2}$ mol ; $n_{anh} = 0{,}127$ mol ; le réactif limitant est l'acide salicylique.

PIÈGE
Comparer les masses au lieu des quantités de matière. Pour un liquide, passer par $m = \rho V$, avec ρ en g · mL^{-1} et V en mL.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : les résultats en gardent trois. On conserve la valeur non arrondie en mémoire pour la suite.

À LA CALCULATRICE



2.3.3 En déduire la masse théorique $m_{théo}$ d'aspirine que l'on peut espérer obtenir.

Données utiles n_{ac} (2.3.2) ; $M_{asp} = 180$ g · mol^{-1}

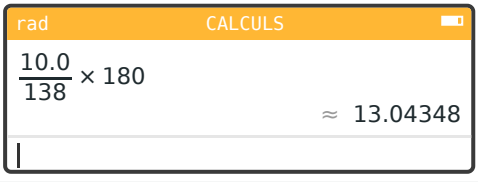
Si la transformation est totale, une mole d'acide salicylique consommée donne une mole d'aspirine : $n_{asp} = x_{max} = n_{ac}$.

$m_{théo} = n_{ac} \times M_{asp} = \dfrac{10{,}0}{138} \times 180$

$m_{théo} = 13{,}0$ g

PIÈGE
Avec la valeur arrondie $7{,}25 \times 10^{-2}$ mol, on trouve 13,05 g, que l'on arrondirait à 13,1 g : il faut garder la valeur non arrondie.

À LA CALCULATRICE



2.4 Calculer le rendement de cette synthèse.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 10{,}5$ g ; $m_{\text{théo}}$ (2.3.3)

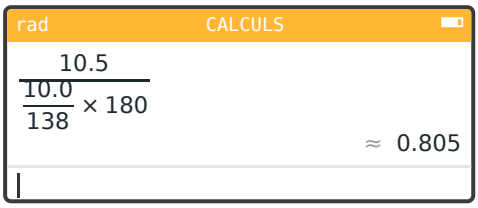
Le rendement est le rapport de la masse obtenue à la masse maximale attendue :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} = \frac{10{,}5}{13{,}04} = 0{,}805$$

$\eta = 80{,}5\ \%$

COMPRENDRE
Un rendement est toujours inférieur à 100 % : ici, une partie de l'aspirine reste dissoute dans l'eau ou est perdue lors de la filtration et du rinçage.

À LA CALCULATRICE



3.1 Écrire l'équation de la réaction de titrage de l'aspirine, notée HA.

L'acide HA réagit avec la base HO^- apportée par la solution d'hydroxyde de sodium :

$$\text{HA (aq)} + \text{HO}^- \text{(aq)} \longrightarrow \text{A}^- \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale, rapide et unique : d'où la flèche simple.

3.2 Calculer la quantité de matière d'aspirine dosée, puis celle contenue dans la fiole entière.

Données utiles $c_B = 0{,}250\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{bE} = 9{,}3$ mL ; prise d'essai de 10,0 mL ; fiole de 100 mL

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(\text{HA})_{\text{dosée}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée}} = c_B\, V_{bE}$

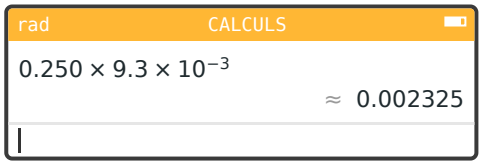
$n(\text{HA})_{\text{dosée}} = 0{,}250 \times 9{,}3 \times 10^{-3} = 2{,}3 \times 10^{-3}$ mol

Le prélèvement de 10,0 mL représente un dixième des 100 mL de la fiole : $n(\text{HA})_{\text{fiole}} = 10 \times n(\text{HA})_{\text{dosée}}$

$n(\text{HA})_{\text{dosée}} = 2{,}3 \times 10^{-3}$ mol ; $n(\text{HA})_{\text{fiole}} = 2{,}3 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Laisser V_{bE} en mL. Deux chiffres significatifs seulement, car $V_{bE} = 9{,}3$ mL n'en a que deux.

À LA CALCULATRICE



3.3 Comparer la masse d'aspirine dosée à la masse introduite. L'aspirine préparée est-elle pure ?

Données utiles $n(\mathrm{HA})_{\text{fiole}}$ (3.2) ; $M_{asp} = 180\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse introduite : $6{,}0$ g

Masse d'aspirine réellement présente dans la fiole :

$m_{\text{dosée}} = n(\mathrm{HA})_{\text{fiole}} \times M_{asp} = 2{,}325 \times 10^{-2} \times 180 = 4{,}2$ g

$m_{\text{dosée}} < 6{,}0$ g : le solide ne contient que $\dfrac{4{,}2}{6{,}0} = 70\ \%$ d'aspirine en masse.

$m_{\text{dosée}} = 4{,}2$ g contre 6,0 g introduits : l'aspirine préparée n'est pas pure (environ 30 % d'impuretés).

COMPRENDRE

Les impuretés peuvent être de l'eau, si le séchage est incomplet, ou des espèces non éliminées au rinçage. Une recristallisation permettrait de purifier le produit.

À LA CALCULATRICE

