De la reine des prés à l'aspirine

Bac S 2007 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Partie I. Définir un acide au sens de Brönsted.

Un acide au sens de Brönsted est une espèce chimique capable de céder un ion hydrogène H^+ (un proton).

COMPRENDRE
La base conjuguée est l'espèce obtenue après cette perte : acide et base forment un couple, ici HA / A^-.

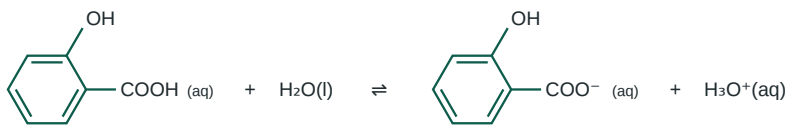
2 Partie I. Écrire l'équation de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau, avec les formules semi-développées.

L'acide salicylique cède le proton de son groupe carboxyle à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+ / H_2O).

Les formules semi-développées sont écrites sur la figure ci-dessous ; avec la notation HA pour l'acide salicylique :

$$HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Arracher le proton du groupe hydroxyle $-OH$ porté par le cycle. C'est le groupe carboxyle $-COOH$ qui est acide et qui devient $-COO^-$.



2 · Équation avec les formules semi-développées

3 Partie I. Compléter le tableau d'évolution de l'annexe 1, l'acide salicylique étant noté $HA\,(aq)$.

Quantité initiale d'acide : $n_0 = C\,V$. L'eau est le solvant, elle est en excès. Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : pour un avancement x, il disparaît x mol de HA et il se forme x mol de A^- et x mol de H_3O^+.

L'état final théorique est celui d'une transformation totale : HA est entièrement consommé, $n_0 - x_{max} = 0$.

État final expérimental : $n(HA) = n_0 - x_f$; $n(A^-) = n(H_3O^+) = x_f$

Équation de la réaction		HA(aq) + H₂O(l) = A⁻(aq) + H₃O⁺(aq)			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	$n_0 = C \cdot V$	excès	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	excès	x	x
État final expérimental	x_f	$n_0 - x_f$	excès	x_f	x_f
État final théorique	$x_{max} = n_0$	0	excès	$x_{max} = n_0$	$x_{max} = n_0$

3 · Annexe 1 complétée (en orange : ce que l'élève écrit)

4 Partie I. Définir puis calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction. Conclure.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2{,}5$; $10^{-2{,}5} = 3 \times 10^{-3}$

Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

D'après le tableau : $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \, V = 10^{-\text{pH}} V$ et $x_{max} = n_0 = C\,V$.

$$\tau = \frac{10^{-\text{pH}}\,V}{C\,V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{3 \times 10^{-3}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 0{,}3$$

$\tau = 0{,}3$, soit 30 % : $\tau < 1$, la transformation est limitée (non totale).

PIÈGE
Conclure « acide faible » sans comparer τ à 1. C'est parce que τ est inférieur à 1 que la réaction avec l'eau n'est pas totale.

COMPRENDRE
Un seul chiffre significatif : l'aide au calcul donne $10^{-2{,}5} = 3 \times 10^{-3}$ avec un seul chiffre. Le volume V, inconnu, se simplifie.

5 Partie I. Définir le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$ et montrer que sa valeur est $Q_{r,éq} \approx 10^{-3}$.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq} = 10^{-2{,}5} = 3 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\dfrac{9}{7} = 1{,}3 \approx 1$

$$Q_{r,éq} = \frac{[\text{A}^-]_{éq}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}}{[\text{HA}]_{éq}}$$

(concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'eau, solvant, n'apparaît pas).

D'après le tableau : $[\text{A}^-]_{éq} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{éq} = \dfrac{x_f}{V} = 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{HA}]_{éq} = \dfrac{n_0 - x_f}{V} = C - 10^{-\text{pH}}$.

$$Q_{r,éq} = \frac{\left(10^{-\text{pH}}\right)^2}{C - 10^{-\text{pH}}} = \frac{\left(3 \times 10^{-3}\right)^2}{1{,}0 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-3}} = \frac{9 \times 10^{-6}}{7 \times 10^{-3}} = 1{,}3 \times 10^{-3}$$

$Q_{r,éq} = 1{,}3 \times 10^{-3} \approx 10^{-3}$, valeur attendue.

PIÈGE
Écrire $[\text{HA}]_{éq} = C$ au dénominateur. Avec $\tau = 0{,}3$, près d'un tiers de l'acide a réagi : il faut retrancher $10^{-\text{pH}}$.

MÉTHODE
Sans calculatrice, écrire les deux termes de la soustraction avec la même puissance de dix : $10 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3} = 7 \times 10^{-3}$.

6 Partie I. Comment nomme-t-on ce quotient de réaction à l'équilibre ? Sa valeur dépend-elle des conditions initiales ?

Données utiles $\text{p}K_A = 3{,}0$; $Q_{r,éq} \approx 10^{-3}$ (5)

Pour la réaction d'un acide avec l'eau, le quotient de réaction à l'équilibre est la constante d'acidité K_A du couple HA / A^-.

Sa valeur ne dépend pas des conditions initiales (ni de C, ni de V) : elle ne dépend que de la température.

$Q_{r,éq} = K_A$, constante d'acidité, indépendante des conditions initiales.

COMPRENDRE
Vérification avec le tableau de données : $K_A = 10^{-\text{p}K_A} = 10^{-3{,}0}$, ce qui est bien la valeur trouvée à la question 5.

7.1 Partie I. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide salicylique, noté $\text{HA}\,(\text{aq})$, et la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide HA cède un proton à la base HO^- ; les ions Na^+ sont spectateurs.

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

COMPRENDRE
La réaction est supposée totale : on écrit une flèche simple. C'est l'une des conditions pour qu'une réaction serve de support à un titrage, avec la rapidité.

7.2 Partie I. Utiliser les courbes de l'annexe 2 pour déterminer l'équivalence acido-basique.

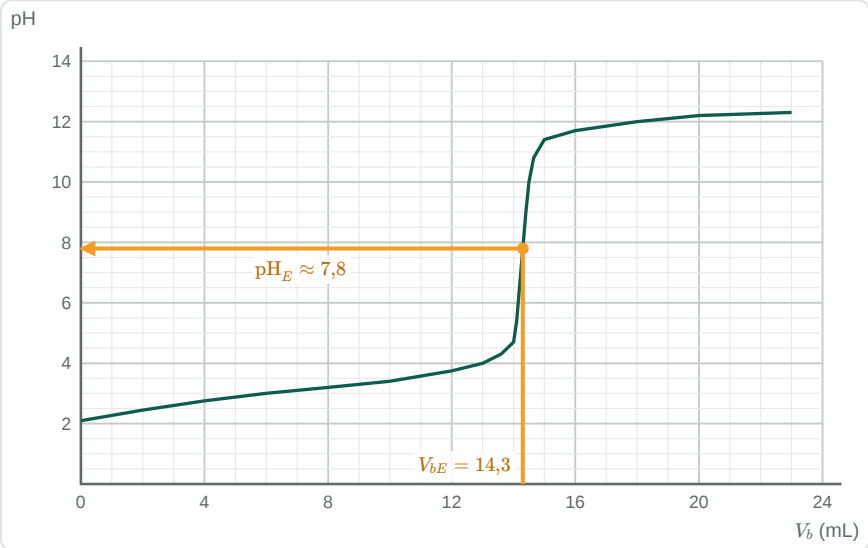
À l'équivalence, le pH varie le plus brutalement : la pente de la courbe $\mathrm{pH} = f(V_b)$ est maximale, donc la courbe dérivée $\dfrac{\mathrm{d\,pH}}{\mathrm{d}V_b} = f(V_b)$ passe par son maximum.

L'abscisse du sommet du pic de la courbe dérivée donne V_{bE}. On reporte ce volume sur la courbe $\mathrm{pH} = f(V_b)$ pour lire le pH à l'équivalence.

$V_{bE} = 14{,}3$ mL et $\mathrm{pH}_E \approx 7{,}8$

PIÈGE
Lire l'ordonnée du pic sur l'axe de droite et la prendre pour le pH à l'équivalence. Du pic, on ne retient que l'abscisse.

COMPRENDRE
La méthode des tangentes parallèles, appliquée à la courbe de pH, conduit au même point. Une lecture de V_{bE} entre 14,2 mL et 14,5 mL est recevable.



7.2 · Courbe $\mathrm{pH} = f(V_b)$ de l'annexe 2, avec la lecture du point d'équivalence

7.3 Partie I. Définir l'équivalence acido-basique et en déduire la concentration molaire en acide salicylique de la solution diluée, puis de la solution pharmaceutique.

Données utiles $C_b = 0{,}10\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_a = 20{,}0$ mL ; $V_{bE} = 14{,}3$ mL (7.2) ; dilution au dixième

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : la quantité d'ions $\mathrm{HO^-}$ versée est égale à la quantité d'acide HA présente au départ dans la prise d'essai.

$n(\mathrm{HA})_{\text{initial}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}$, soit $C_a\,V_a = C_b\,V_{bE}$.

$$C_a = \frac{C_b\,V_{bE}}{V_a} = \frac{0{,}10 \times 14{,}3}{20{,}0} = 7{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

La solution pharmaceutique est dix fois plus concentrée : $C_p = 10\,C_a$.

$C_a = 7{,}2 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (solution diluée) et $C_p = 0{,}72\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (solution pharmaceutique)

PIÈGE
Oublier la dilution : le titrage donne la concentration de la solution diluée, pas celle du flacon.

COMPRENDRE
Contrôle de l'étiquette : $C_p \times M = 0{,}72 \times 138 \approx 99\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$, soit 9,9 g pour 100 mL. L'indication « 10 g pour 100 mL » est vérifiée.

MÉTHODE
Les volumes peuvent rester en mL dans le rapport $\dfrac{V_{bE}}{V_a}$: les unités se simplifient. Deux chiffres significatifs, comme C_b.

7.4 Partie I. Choisir dans la liste un indicateur coloré convenable pour ce titrage, en justifiant.

Données utiles $\mathrm{pH}_E \approx 7{,}8$ (7.2) ; rouge de crésol : zone de virage 7,2 – 8,8

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Ici $\mathrm{pH}_E \approx 7{,}8$: seule la zone 7,2 – 8,8 encadre nettement cette valeur.

Indicateur choisi : le rouge de crésol (zone de virage 7,2 – 8,8).

PIÈGE
Choisir le bleu de bromothymol par habitude : 7,8 est en dehors de sa zone de virage (6,0 – 7,6).

COMPRENDRE
Le pH à l'équivalence est supérieur à 7 : la solution contient alors la base A^-, conjuguée de l'acide titré.

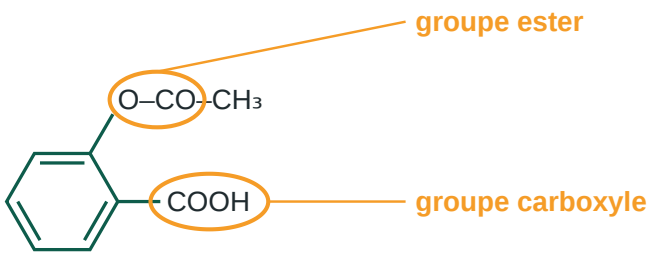
1 Partie II. Recopier la formule de l'acide acétylsalicylique, entourer et nommer les groupes caractéristiques présents.

La molécule porte deux groupes caractéristiques, fixés sur le cycle (figure ci-dessous).

- $-COOH$: groupe carboxyle (famille des acides carboxyliques) ;
- $-O-CO-CH_3$: groupe ester $-COO-$ (famille des esters).

Deux groupes : carboxyle $-COOH$ et ester $-O-CO^-$.

PIÈGE
Voir une fonction acide carboxylique dans $-OCOCH_3$: l'atome d'oxygène lié au cycle ne porte pas d'hydrogène, c'est un ester.



1 · Acide acétylsalicylique : groupes caractéristiques entourés

2 Partie II. Écrire l'équation de la synthèse de l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique et de l'acide carboxylique convenable, nommer cet acide, donner le type de réaction et ses caractéristiques.

Le groupe $-OH$ de l'acide salicylique réagit comme un alcool. Pour obtenir le groupe $-O-CO-CH_3$, l'acide carboxylique doit apporter CH_3-CO^- : c'est l'acide éthanoïque CH_3-COOH (acide acétique).

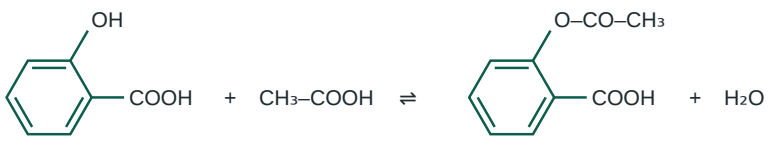
Équation (formules semi-développées sur la figure) :

$$C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 \rightleftharpoons C_9H_8O_4 + H_2O$$

Un acide carboxylique réagit avec un groupe hydroxyle pour donner un ester et de l'eau : c'est une estérification.

Estérification avec l'acide éthanoïque : réaction lente, limitée (par l'hydrolyse de l'ester, réaction inverse) et athermique.

COMPRENDRE
Estérification et hydrolyse se produisent en même temps : l'état final est un équilibre où les quatre espèces coexistent, d'où le symbole $\rightleftharpoons$.



2 · Synthèse de l'aspirine par estérification

3.1 Partie II. Quel est le rôle des ions oxonium H_3O^+ ? Donner la définition d'une telle espèce.

Les ions oxonium jouent le rôle de catalyseur de l'estérification.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : consommé puis régénéré, il se retrouve intact en fin de transformation.

H_3O^+ est un catalyseur : il accélère la réaction sans modifier l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. L'équilibre est atteint plus vite, mais le taux d'avancement final reste le même.

3.2 Partie II. Quel est l'intérêt d'utiliser un réactif en excès ?

La réaction est limitée. Introduire l'un des réactifs en excès déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester : le réactif limitant est davantage consommé.

De plus, la concentration des réactifs est un facteur cinétique : une concentration plus élevée rend la réaction plus rapide.

L'excès d'un réactif augmente le taux d'avancement final, donc le rendement de la synthèse.

COMPRENDRE
Avec plus de réactif, le quotient de réaction initial est plus petit, donc plus éloigné de la constante d'équilibre K : le système doit avancer davantage pour l'atteindre.

MÉTHODE
On met en excès le réactif le moins coûteux, ici l'acide éthanoïque ; le rendement se calcule par rapport au réactif limitant.

4 Partie II. Écrire l'équation de la synthèse réalisée avec un dérivé de l'acide carboxylique, en précisant la famille et le nom de ce dérivé. Quel est l'intérêt de ce changement ?

On remplace l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque (anhydride acétique), de formule $CH_3-CO-O-CO-CH_3$, qui appartient à la famille des anhydrides d'acide.

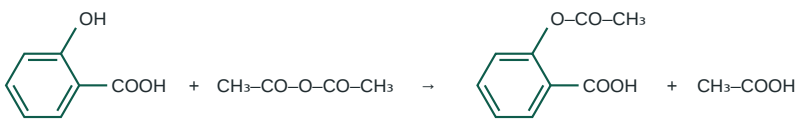
Équation (formules semi-développées sur la figure) :

$$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_9H_8O_4 + C_2H_4O_2$$

Il ne se forme plus d'eau, mais de l'acide éthanoïque : l'ester ne peut pas être hydrolysé, la réaction inverse n'a pas lieu.

Avec l'anhydride éthanoïque, la réaction est totale et rapide : le rendement est bien meilleur.

PIÈGE
Garder H_2O comme second produit. Avec un anhydride d'acide, le second produit est l'acide carboxylique correspondant.



4 · Synthèse de l'aspirine avec l'anhydride éthanoïque