Mal de tête

Bac S 2004 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 À quelle famille de composés correspond chacun des groupes caractéristiques notés 1 et 2 dans la formule de l'acide acétylsalicylique ?

Groupe 1 ($-COOH$) : groupe carboxyle, famille des **acides carboxyliques**.

Groupe 2 ($-O-CO-CH_3$) : groupe ester, famille des **esters**.

Groupe 1 : acide carboxylique ; groupe 2 : ester.

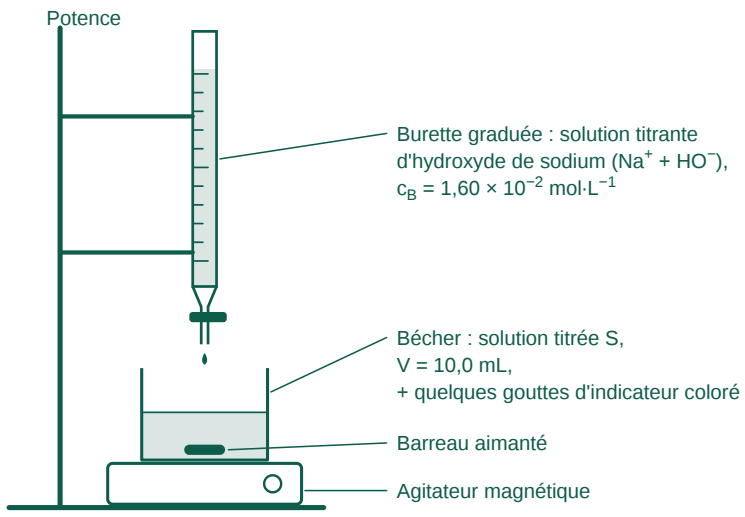
PIÈGE
Ne pas voir un second acide dans le groupe 2 : le carbone du $C{=}O$ est lié à un oxygène qui porte une chaîne carbonée (le cycle), et non un hydrogène. C'est un ester.

2.1 Faire un schéma annoté du montage réalisé pour effectuer ce titrage.

Le schéma comporte la burette graduée (solution titrante de soude), le bécher (prise d'essai de solution S et indicateur coloré) et l'agitateur magnétique avec son barreau aimanté.

Schéma annoté ci-dessous.

PIÈGE
Un schéma sans légende ne rapporte rien. Chaque solution est nommée et placée au bon endroit : la solution titrante dans la burette, la solution titrée dans le bécher.



2.1 · Montage du titrage colorimétrique

2.2 En notant AH l'acide acétylsalicylique, écrire l'équation de la réaction de titrage.

L'acide AH cède un ion H^+ à la base HO^- apportée par la soude :

$$AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

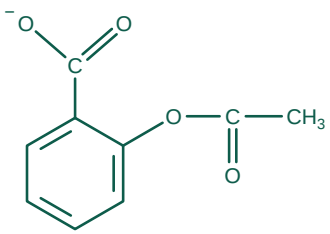
COMPRENDRE
La flèche simple traduit une transformation totale, condition indispensable pour un titrage. Les ions Na^+ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation.

2.3 Donner la formule semi-développée de l'ion acétylsalicylate, base conjuguée de l'acide acétylsalicylique.

La base conjuguée s'obtient en retirant un ion H^+ au groupe carboxyle : $-COOH$ devient $-COO^-$. Le reste de la molécule est inchangé.

Ion acétylsalicylate : $CH_3-COO-C_6H_4-COO^-$ (formule ci-dessous).

PIÈGE
Oublier la charge négative, ou retirer un hydrogène au groupe CH_3 : seul l'hydrogène du groupe carboxyle est acide.



2.3 · Ion acétylsalicylate

2.4 Rappeler la définition de l'équivalence, puis calculer la concentration molaire c_A en acide acétylsalicylique apporté de la solution S.

Données utiles $V = 10{,}0$ mL ; $c_B = 1{,}60 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_{BE} = 11{,}5$ mL

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

D'après l'équation (Q2.2), une mole de AH réagit avec une mole de HO^- : $n(AH)_{initial} = n(HO^-)_{versé\ à\ l'équivalence}$, soit $c_A\,V = c_B\,V_{BE}$.

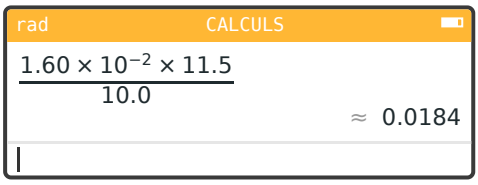
$$c_A = \frac{c_B\,V_{BE}}{V} = \frac{1{,}60 \times 10^{-2} \times 11{,}5}{10{,}0}$$

$$\boxed{c_A = 1{,}84 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Inverser les volumes. Le volume au dénominateur est celui de la prise d'essai (10,0 mL), pas le volume du verre ni le volume versé.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme chacune des données. Les deux volumes figurent dans un rapport : on peut les laisser en mL.

À LA CALCULATRICE



2.5.1 Déduire de c_A la concentration massique c_m de la solution S.

Données utiles $c_A = 1{,}84 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} (Q2.4) ; $M = 180$ g · mol^{-1}

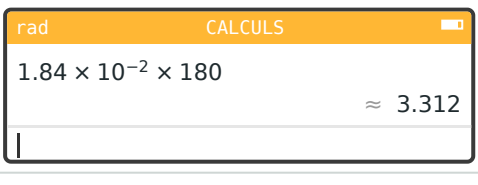
Dans un litre de solution : $m = n\,M$, donc $c_m = c_A\,M$.

$$c_m = 1{,}84 \times 10^{-2} \times 180$$

$$\boxed{c_m = 3{,}31\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

MÉTHODE
Vérifier par les unités : mol · L^{-1} × g · mol^{-1} = g · L^{-1}. On multiplie par M, on ne divise pas.

À LA CALCULATRICE



2.5.2 Montrer que la solution S est saturée.

Données utiles $s = 3{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20 °C ; $c_m = 3{,}31\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q2.5.1)

La solubilité est la masse maximale d'aspirine dissoute par litre de solution à 20 °C. Or, avec la précision de la donnée s (deux chiffres significatifs), $c_m = 3{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = s$.

Le filtrat contient donc la masse maximale d'aspirine qu'il peut dissoudre.

$c_m \approx s = 3{,}3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: la solution S est saturée.

COMPRENDRE
C'est cohérent avec l'observation de départ : les particules restées en suspension sont l'aspirine que l'eau du verre ne pouvait plus dissoudre.

2.5.3 Le volume de solution S bu par Sylvie est estimé à $V_S = 100$ mL. A-t-elle bien absorbé 500 mg d'aspirine ?

Données utiles $c_m = 3{,}31\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q2.5.1) ; $V_S = 0{,}100$ L

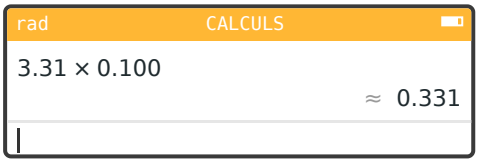
Masse d'aspirine dissoute dans le filtrat bu : $m = c_m\, V_S = 3{,}31 \times 0{,}100 = 0{,}331$ g.

$m = 331\ \text{mg} < 500\ \text{mg}$: Sylvie n'a pas absorbé la totalité du comprimé.

PIÈGE
Convertir V_S en litres avant de multiplier, puis le résultat en milligrammes pour le comparer à 500 mg.

COMPRENDRE
Le reste, environ 170 mg d'aspirine solide, est resté sur le filtre. Il aurait fallu au moins $0{,}500 \div 3{,}3 \approx 0{,}15$ L d'eau pour tout dissoudre.

À LA CALCULATRICE



2.6 Le comprimé est dissous dans un volume d'eau deux fois plus petit, puis 10,0 mL de filtrat sont titrés par la même soude. Choisir, en justifiant, le volume équivalent V'_{BE} : 5,75 mL, 11,5 mL ou 23,0 mL.

La première solution était déjà saturée. Avec deux fois moins d'eau, il reste encore plus d'aspirine non dissoute : le filtrat est toujours saturé, à la même température.

Sa concentration est donc inchangée, égale à la solubilité : $c'_A = c_A$.

Pour une même prise d'essai V et une même soude, $V'_{BE} = \dfrac{c_A\, V}{c_B} = V_{BE}$.

Proposition n°2 : $V'_{BE} = 11{,}5$ mL.

PIÈGE
Répondre 23,0 mL en pensant « deux fois moins d'eau, donc deux fois plus concentré ». Ce raisonnement ne vaut que si tout le solide est dissous, ce qui n'est pas le cas ici.

COMPRENDRE
L'énoncé note « V » dans les propositions : il s'agit bien du volume équivalent V'_{BE}.

3.1 Le groupe caractéristique commun à l'acide acétylsalicylique et à sa base conjuguée réagit avec les ions hydroxyde. Nommer cette réaction et écrire son équation avec l'ion acétylsalicylate.

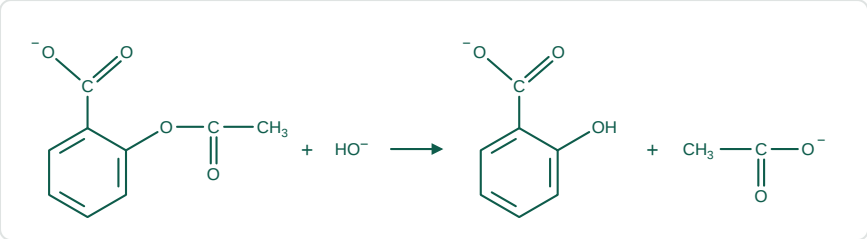
Le groupe commun est le groupe ester. Un ester réagit avec les ions hydroxyde par **saponification** (hydrolyse basique) : il se forme un ion carboxylate et un alcool, ici un groupe phénol.

$$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^- + \text{HO}^- \longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$$

Réaction de saponification, d'équation ci-dessus (formules semi-développées ci-dessous).

PIÈGE
Vérifier la conservation des charges : deux charges négatives à gauche, deux à droite.

COMPRENDRE
La liaison rompue est celle qui relie le carbone du C=O à l'oxygène porté par le cycle. Les produits sont l'ion salicylate et l'ion éthanoate.



3.1 · Saponification de l'ion acétylsalicylate

3.2 Lors du titrage de la solution S, on n'a pas tenu compte de cette transformation. Donner un argument justifiant ce choix.

La réaction acido-basique du titrage est rapide, alors que la saponification est lente à 20 °C (elle demande un chauffage prolongé).

Pendant la durée du titrage, la saponification n'a pas le temps de consommer une quantité notable d'ions hydroxyde : elle est négligeable.

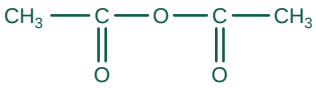
COMPRENDRE
C'est un argument cinétique. Deux réactions peuvent être possibles en même temps : la plus rapide impose le bilan observé sur une courte durée.

4.1 Donner la formule semi-développée de l'anhydride d'acide utilisé lors de la synthèse de l'aspirine.

Le groupe ester de l'aspirine porte le groupe CH_3-CO^- : il provient de l'anhydride à deux atomes de carbone par chaîne, l'anhydride éthanoïque (ou acétique).

Anhydride éthanoïque : $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

MÉTHODE
Un anhydride d'acide s'obtient formellement en réunissant deux molécules d'acide carboxylique avec perte d'une molécule d'eau : repérer l'acide dans l'ester (CH_3COOH), puis écrire $R-CO-O-CO-R$.



4.1 · Anhydride éthanoïque

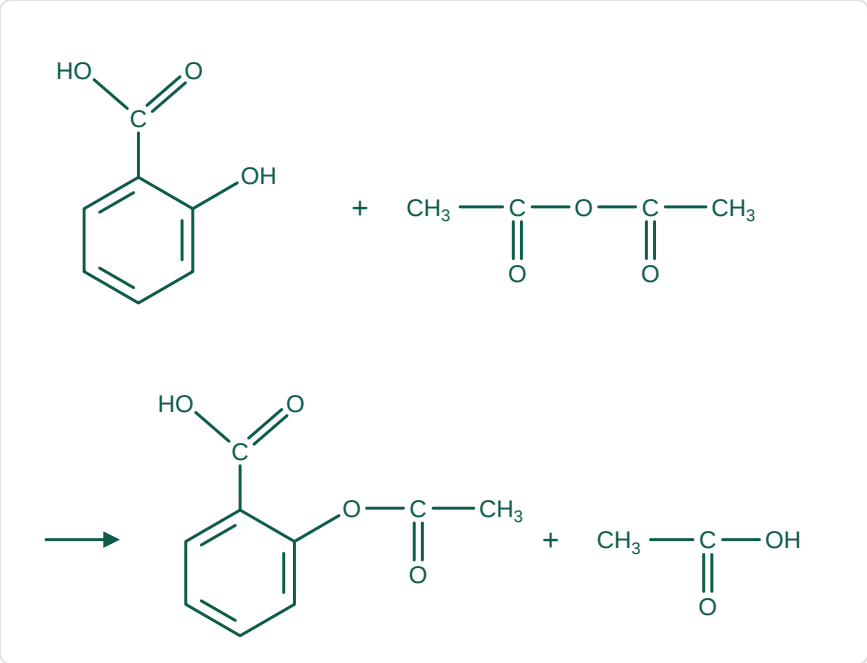
4.2 Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et l'anhydride d'acide.

Le groupe $-OH$ porté par le cycle réagit comme un alcool : il est transformé en ester, et il se forme de l'acide éthanoïque.

$$HO-C_6H_4-COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3COO-C_6H_4-COOH + CH_3COOH$$

Acide salicylique + anhydride éthanoïque $\longrightarrow$ aspirine + acide éthanoïque (formules ci-dessous).

PIÈGE
Écrire de l'eau parmi les produits. Avec un anhydride, le second produit est l'acide carboxylique correspondant, et le groupe carboxyle du cycle n'est pas modifié.



4.2 · Synthèse de l'aspirine : réactifs en haut, produits en bas

4.3 Pourquoi utilise-t-on un anhydride d'acide plutôt qu'un acide carboxylique ?

Avec un acide carboxylique, l'estérification est lente et limitée : l'eau formée hydrolyse l'ester. Avec un anhydride d'acide, il ne se forme pas d'eau : la transformation est rapide et totale.

L'anhydride d'acide donne un meilleur rendement, en moins de temps.