De l'aspirine pour faciliter l'écoulement sanguin

Bac 2025 Nouvelle-Calédonie Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

1 Nommer les groupes caractéristiques A et B entourés sur la figure 1.

Le groupe A, $-CO-O-C$, est un groupe ester. Le groupe B, $-COOH$, est un groupe carboxyle (famille des acides carboxyliques).

A : groupe **ester** ; B : groupe **carboxyle**.

PIÈGE
Les deux groupes contiennent $C{=}O$ lié à un atome O. C'est ce que porte ce second O qui les distingue : un atome H pour le carboxyle, un atome de carbone pour l'ester.

2 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation acide-base de l'aspirine avec l'eau.

L'aspirine est l'acide du couple $C_9H_8O_4$ / $C_9H_7O_4^-$: elle cède un ion H^+ à l'eau, base du couple H_3O^+ / H_2O.

$$C_9H_8O_4\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons C_9H_7O_4^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Avec $pK_A = 3{,}5$, l'aspirine est un acide faible : la transformation est limitée, d'où la double flèche.

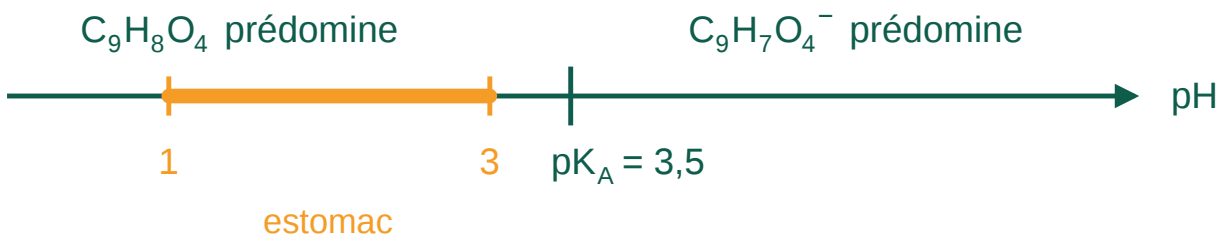
3 À l'aide d'un diagramme de prédominance, déterminer la forme prédominante dans l'estomac, dont le pH est compris entre 1 et 3.

Données utiles $pK_A = 3{,}5$ à 25 °C

Pour $pH < pK_A$, la forme acide $C_9H_8O_4$ prédomine ; pour $pH > pK_A$, c'est la forme basique $C_9H_7O_4^-$.

Dans l'estomac, $1 \leqslant pH \leqslant 3$, donc $pH < pK_A = 3{,}5$.

Dans l'estomac, la forme prédominante est la forme acide $C_9H_8O_4$ (l'aspirine).



3 · Diagramme de prédominance du couple de l'aspirine

4 Expliquer pourquoi un comprimé avec enrobage est préférable à un comprimé sans enrobage pour un traitement de longue durée.

Dans l'estomac, l'aspirine est sous sa forme acide $C_9H_8O_4$ (question 3), qui a des effets irritants sur l'estomac.

L'enrobage gastro-résistant empêche le comprimé de libérer l'aspirine dans l'estomac : elle n'est libérée qu'après l'avoir traversé.

Lors d'un traitement long, où les prises se répètent, l'enrobage protège l'estomac des effets irritants de l'aspirine.

5 Exploiter la courbe de titrage de la figure 2 pour déterminer la masse m_A d'aspirine contenue dans le comprimé testé.

Données utiles $V = 500{,}0$ mL ; $V_A = 20{,}0$ mL ; $C_B = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $M = 180$ g · mol^{-1}

Volume à l'équivalence. L'équivalence est repérée par le maximum de la courbe dérivée : $V_E = 9{,}5$ mL.

Quantité d'aspirine titrée. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support (une mole de HO^- pour une mole d'aspirine) :

$$n_A = C_B \times V_E = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 9{,}5 \times 10^{-3} = 9{,}5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Quantité dans le comprimé. Le comprimé est dissous dans $V = 500{,}0$ mL et on en titre $V_A = 20{,}0$ mL :

$$n = n_A \times \frac{V}{V_A} = 9{,}5 \times 10^{-5} \times \frac{500{,}0}{20{,}0} = 2{,}4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

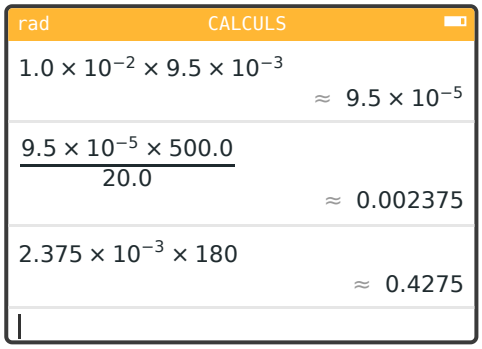
Masse. $m_A = n \times M = \dfrac{C_B \times V_E \times V}{V_A} \times M = 2{,}375 \times 10^{-3} \times 180 = 0{,}43$ g

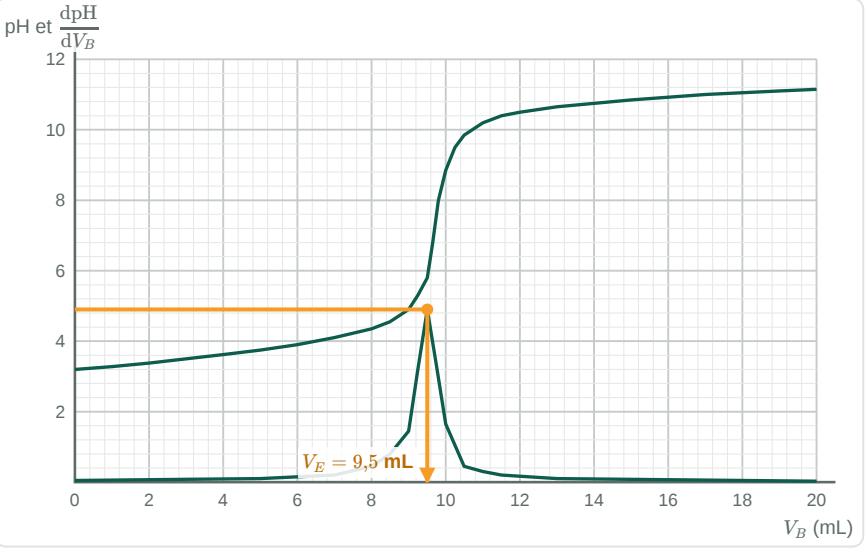
$m_A = 0{,}43$ g, soit $4{,}3 \times 10^2$ mg

PIÈGE
S'arrêter à n_A : c'est la quantité contenue dans les 20,0 mL prélevés. Le comprimé entier est dans 500,0 mL, soit 25 fois plus. Penser aussi à convertir V_E en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_B et V_E, les données les moins précises. On garde la valeur non arrondie de n pour calculer la masse.

À LA CALCULATRICE





5 · Figure 2 du sujet : le maximum de la dérivée repère l'équivalence

6 Indiquer si la quantité d'aspirine contenue dans ce comprimé est adaptée, sous-dosée ou surdosée pour une prise urgente dans le cas d'un AIT. Justifier.

Données utiles dose de charge comprise entre 160 et 300 mg ; $m_A = 4{,}3 \times 10^2$ mg (Q5)

La dose de charge doit être comprise entre 160 mg et 300 mg. Or le comprimé contient $m_A = 4{,}3 \times 10^2$ mg, et $430 \text{ mg} > 300 \text{ mg}$.

Le comprimé est **surdosé** pour une prise urgente dans le cas d'un AIT.

7 Définir la vitesse volumique de disparition de l'aspirine.

La vitesse volumique de disparition de l'aspirine est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration C en quantité de matière :

$$v = -\frac{dC}{dt}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ ». La concentration d'un réactif diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive.

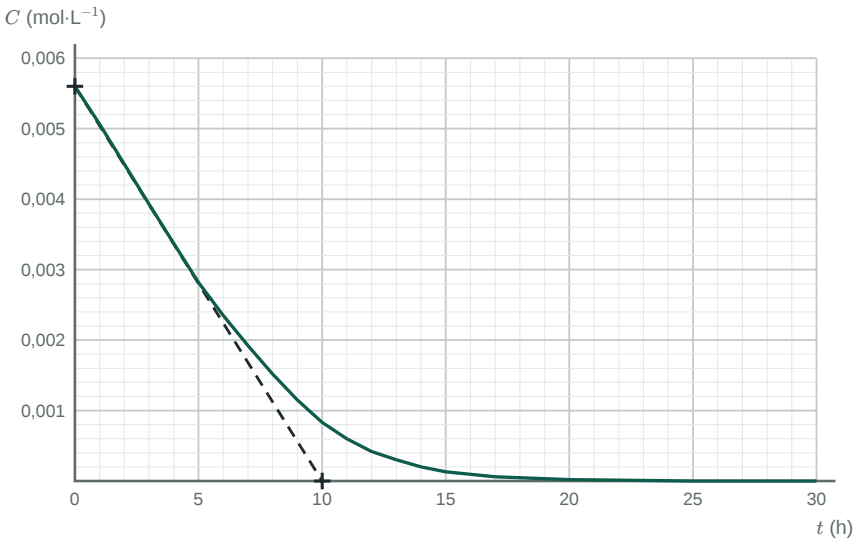
8 Déterminer la vitesse volumique de disparition de l'aspirine à la date $t = 0$ h en faisant apparaître la construction sur la figure 3 de l'annexe.

La vitesse à $t = 0$ h est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à cette date.

On trace cette tangente. Elle passe par les points $(0\text{ h}; 5{,}6 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ et $(10\text{ h}; 0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$:

$$v(0) = -\frac{0 - 5{,}6\times10^{-3}}{10 - 0} = 5{,}6\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

$v(0) \approx 5{,}6\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$



8 · Figure 3 de l'annexe complétée : tangente à la courbe à $t = 0$ h

COMPRENDRE
Le tracé d'une tangente est approximatif : toute valeur proche, entre $5{,}3\times10^{-4}$ et $5{,}9\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, est acceptable si la construction est visible.

MÉTHODE
Prendre deux points éloignés sur la tangente tracée, et non sur la courbe ; les intersections avec les axes se lisent le mieux.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{5.6\times10^{-3}}{10}$

$\approx 5.6\times10^{-4}$

9 Justifier sans calcul, à l'aide de la figure 3, comment évolue la vitesse volumique de disparition de l'aspirine au cours du temps.

À chaque date, la vitesse de disparition est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $C = f(t)$.

Au cours du temps, les tangentes sont de moins en moins inclinées, jusqu'à devenir horizontales.

La vitesse volumique de disparition de l'aspirine diminue au cours du temps et finit par s'annuler.

COMPRENDRE
La concentration du réactif est un facteur cinétique : moins il reste d'aspirine, plus la transformation est lente.

10 Recopier et compléter la ligne 13 du code Python visant à calculer chaque valeur de v et à l'ajouter en fin de liste v.

Entre les dates t_i et t_{i+1}, la vitesse moyenne de disparition vaut $v_i = -\frac{C_{i+1} - C_i}{t_{i+1} - t_i}$.

Ligne 13 : **v.append(-(C[i+1] - C[i]) / (t[i+1] - t[i]))**

PIÈGE
Oublier le signe moins (vitesses négatives) ou les parenthèses autour de chaque différence : sans elles, Python effectue la division avant les soustractions.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{-(0.00553 - 0.00562)}{0.167 - 0.0}$

$\approx 5.389222\times10^{-4}$

COMPRENDRE
Contrôle avec les deux premières valeurs des listes : $-(0{,}00553 - 0{,}00562) \div (0{,}167 - 0{,}0) \approx 5{,}4\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, en accord avec la question 8.

11 Justifier, à l'aide de la figure 5, que l'hydrolyse de l'aspirine ne suit pas une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'aspirine dans les conditions de l'expérience.

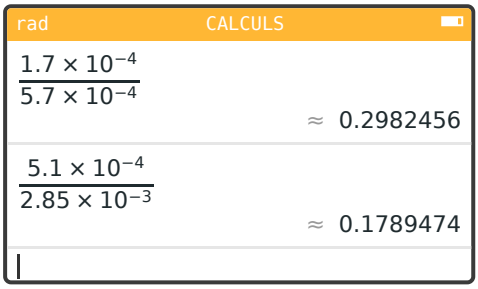
Si la transformation suivait une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'aspirine, la vitesse serait proportionnelle à la concentration : $v = k \times C$. Les points de la figure 5 seraient alors alignés sur une droite passant par l'origine.

Or les points de la figure 5 ne sont pas alignés : ils dessinent une courbe qui s'infléchit quand C augmente.

v n'est pas proportionnelle à C : l'hydrolyse ne suit pas une loi de vitesse d'ordre 1.

COMPRENDRE
Vérification possible : le rapport v/C vaut environ $0{,}30\ \mathrm{h^{-1}}$ au point d'abscisse $5{,}7 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et environ $0{,}18\ \mathrm{h^{-1}}$ au dernier point. Il n'est pas constant.

À LA CALCULATRICE



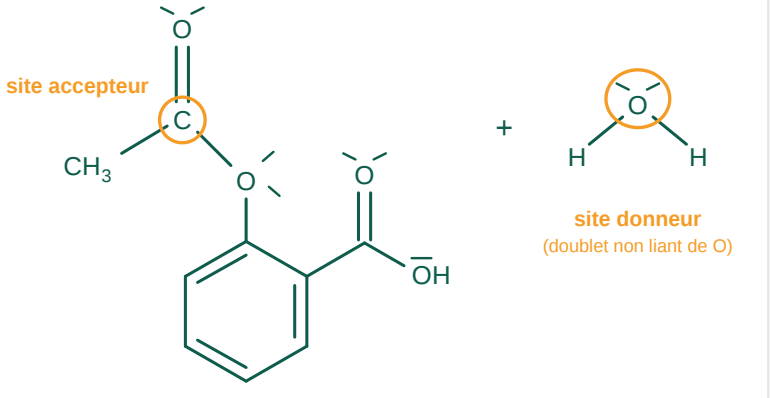
12 Entourer et nommer, sur la figure 6 de l'annexe, le site donneur et le site accepteur de doublet d'électrons des réactifs qui interagissent lors de cette première étape.

Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, qui porte deux doublets non liants.

Site accepteur de doublet d'électrons : l'atome de carbone du groupe ester, lié à deux atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui ; il porte une charge partielle positive.

Donneur : atome O de l'eau. Accepteur : atome C de la liaison $\mathrm{C{=}O}$ du groupe ester.

MÉTHODE
Pour repérer les sites, comparer réactifs et produit : la liaison créée est $\mathrm{C{-}O}$, entre l'oxygène de l'eau et le carbone du groupe ester.



12 · Figure 6 de l'annexe (réactifs) : sites entourés et nommés

13 Représenter, sur la figure 6 de l'annexe, les flèches courbes modélisant les déplacements d'électrons permettant la formation de l'intermédiaire réactionnel.

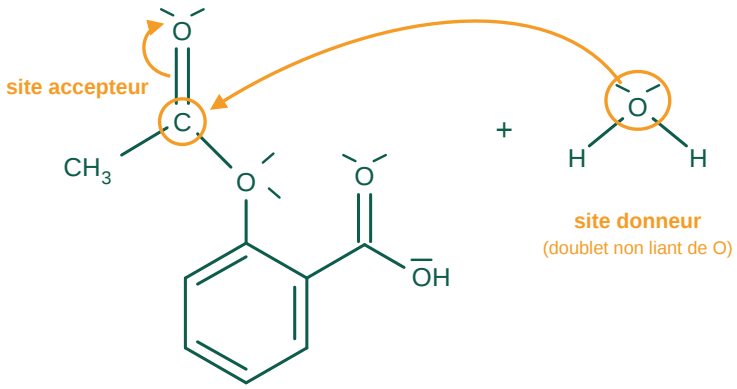
Deux flèches courbes sont nécessaires :

- la première part d'un doublet non liant de l'atome O de l'eau et pointe vers l'atome C du groupe ester : elle forme la liaison $C-O$;
- la seconde part de la double liaison $C=O$ et pointe vers l'atome O de cette liaison : un doublet liant devient non liant.

Voir la figure 6 complétée : une flèche de O (eau) vers C, une flèche de la liaison $C=O$ vers son atome O.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (liant ou non liant), jamais d'un atome ni d'une charge, et pointe vers le site accepteur.

COMPRENDRE
Les charges de l'intermédiaire confirment le tracé : O de l'eau, qui a partagé un doublet, devient O^+ ; O du groupe ester, qui en a reçu un, devient O^-.



13 · Figure 6 de l'annexe (réactifs) : flèches courbes de la première étape

14 Identifier, parmi les catégories suivantes, celle à laquelle appartient cette transformation : oxydoréduction, acide-base, addition, élimination, substitution.

L'hydrolyse a pour équation $C_9H_8O_4 + H_2O \rightleftharpoons C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2$: deux réactifs donnent deux produits.

En comparant l'aspirine et l'acide salicylique, on constate que le groupe $-O-CO-CH_3$ porté par le cycle a été remplacé par un groupe $-OH$.

Un groupe d'atomes est remplacé par un autre : l'hydrolyse de l'aspirine est une **substitution**.

COMPRENDRE
La première étape seule (figure 6) est une addition : deux espèces n'en forment qu'une et $C=O$ devient une liaison simple. C'est le bilan de toutes les étapes qui est une substitution.

MÉTHODE
Deux réactifs donnant un produit : addition. Un réactif donnant deux produits : élimination. Deux réactifs donnant deux produits : substitution.

15 Proposer une modification des conditions expérimentales permettant de diminuer la durée de cette transformation.

La température est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la transformation est rapide.

On peut réaliser l'hydrolyse à une température plus élevée (chauffer le mélange).

COMPRENDRE
Autre réponse acceptée : ajouter un catalyseur, espèce qui accélère la transformation sans figurer dans son équation.