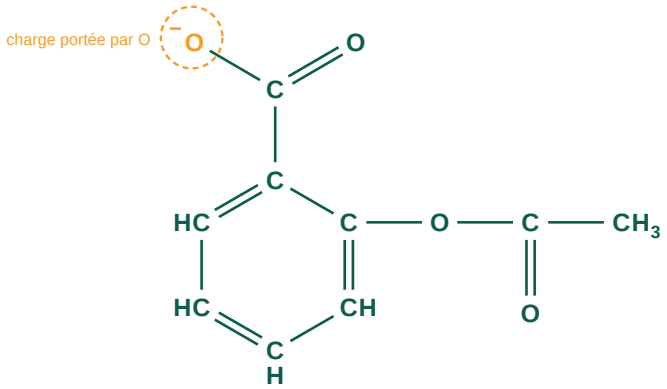
Une formulation de l'aspirine

Bac 2023 Métropole Jour 1 · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 48 min**

Q1 Représenter la formule semi-développée de l'ion acétylsalicylate.

L'ion acétylsalicylate est la base conjuguée de l'acide acétylsalicylique : le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ a perdu un ion $\mathrm{H^+}$ et devient le groupe carboxylate $-\mathrm{COO^-}$. Le reste de la molécule est inchangé.

Formule semi-développée tracée sur la figure, de formule brute $\mathrm{C_9H_7O_4^-}$.



Q1 · Formule semi-développée de l'ion acétylsalicylate

PIÈGE
Retirer le H du groupe ester ou oublier la charge. Seul le H lié à l'oxygène du groupe carboxyle est acide, et la charge négative se place sur cet oxygène.

MÉTHODE
Semi-développée : toutes les liaisons sont dessinées, sauf celles qui portent un H. Chaque sommet de la formule topologique devient un C, complété en H jusqu'à quatre liaisons.

Q2 La DL-lysine appartient à la famille des acides aminés. Proposer une explication.

La molécule de DL-lysine porte un groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$ (famille des acides carboxyliques) et un groupe amino $-\mathrm{NH_2}$ (famille des amines), présent ici deux fois.

Elle possède à la fois la fonction acide carboxylique et la fonction amine : c'est un acide aminé.

COMPRENDRE
L'un des groupes $-\mathrm{NH_2}$ est fixé sur le carbone voisin du groupe carboxyle : c'est la disposition commune aux acides aminés qui constituent les protéines.

Q3 Indiquer la forme prédominante des espèces associées à l'acide acétylsalicylique et à la DL-lysine dans la solution obtenue après dissolution du sachet dans l'eau.

Données utiles $\mathrm{pH} = 5{,}0$; $\mathrm{p}K_A = 3{,}5$; frontières du diagramme de la DL-lysine : 2,2 ; 9,2 ; 10,7

Couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate : $\mathrm{pH} = 5{,}0 > \mathrm{p}K_A = 3{,}5$, donc la base prédomine, c'est-à-dire l'ion acétylsalicylate.

DL-lysine : $2{,}2 < \mathrm{pH} = 5{,}0 < 9{,}2$, donc la forme prédominante est la deuxième du diagramme, avec deux groupes $-\mathrm{NH_3^+}$ et un groupe $-\mathrm{COO^-}$.

Ion acétylsalicylate et ion $\mathrm{H_3N^+-(CH_2)_4-CH(NH_3^+)-COO^-}$ (charge globale $+1$).

PIÈGE
Comparer le pH à une seule frontière pour la lysine. Il faut l'encadrer par deux valeurs du diagramme pour repérer le bon domaine.

COMPRENDRE
Les charges se compensent : un anion acétylsalicylate pour un cation issu de la lysine. C'est bien le composé ionique « acétylsalicylate de DL-lysine » de la notice.

Q4 Justifier que le titrage acide-base de cette solution par un acide fort ne permet pas de déterminer directement la quantité de matière d'ion acétylsalicylate.

La solution contient deux bases : l'ion acétylsalicylate ($\mathrm{p}K_A = 3{,}5$) et le groupe $-\mathrm{COO}-$ de l'ion issu de la lysine ($\mathrm{p}K_A = 2{,}2$).

Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ apportés par l'acide fort réagissent avec ces deux bases, dont les $\mathrm{p}K_A$ sont proches : les deux réactions ne se succèdent pas nettement.

Le volume équivalent correspond à la somme des deux quantités de base, et non à celle de l'ion acétylsalicylate seul.

MÉTHODE
Avant tout titrage, lister les espèces présentes et se demander lesquelles réagissent avec le réactif titrant. Le titrage n'est exploitable directement que si une seule espèce réagit.

Q5 Proposer une valeur de la longueur d'onde appropriée pour le dosage par étalonnage et en déduire la couleur de la solution contenant l'espèce B.

On règle le spectrophotomètre sur le maximum d'absorption de B. Sur la figure 2, ce maximum ($A \approx 1{,}4$) est atteint pour $\lambda_{\max} \approx 530$ nm.

Cette longueur d'onde appartient au domaine du vert (500 à 570 nm). La solution a la couleur complémentaire, diamétralement opposée sur le cercle chromatique.

$\lambda \approx 530$ nm ; la solution absorbe le vert, elle est rouge.

PIÈGE
Donner la couleur absorbée comme couleur de la solution. La solution a la couleur de la lumière qu'elle laisse passer, donc la complémentaire.

COMPRENDRE
Au maximum d'absorption, l'absorbance est la plus grande pour une concentration donnée et varie peu avec λ : la mesure est plus sensible et plus précise.

Q6 Vérifier si la masse équivalente m_{exp} d'acide acétylsalicylique présente dans le sachet est en accord avec la notice, avec $u(m) = 30$ mg.

Données utiles $A = 0{,}80$; $V_1 = 250$ mL ; $V_2 = 5{,}0$ mL ; $V_3 = 50{,}0$ mL ; $M = 180{,}2$ g · mol^{-1} ; $m_{\text{ref}} = 500$ mg

Concentration de B dans S. Les points de la figure 3 sont alignés avec l'origine (loi de Beer-Lambert, $A = k\,c_B$). On trace la droite d'étalonnage ; pour $A = 0{,}80$ on lit $c_B = 1{,}0$ mmol · L^{-1}.

Quantité de B dans S. $n_B = c_B \times V_3 = 1{,}0 \times 10^{-3} \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-5}$ mol

Quantité dans le sachet. Les réactions sont totales, avec des nombres stœchiométriques égaux à 1 et des réactifs en excès : n_B est la quantité d'ion salicylate, donc d'acide acétylsalicylique équivalent, contenue dans le prélèvement V_2. La fiole V_1 contient tout le sachet :

$$n = n_B \times \frac{V_1}{V_2} = 5{,}0 \times 10^{-5} \times \frac{250}{5{,}0} = 2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Masse équivalente. $m_{\text{exp}} = n \times M = 2{,}5 \times 10^{-3} \times 180{,}2 = 0{,}45\ \text{g} = 4{,}5 \times 10^{2}$ mg

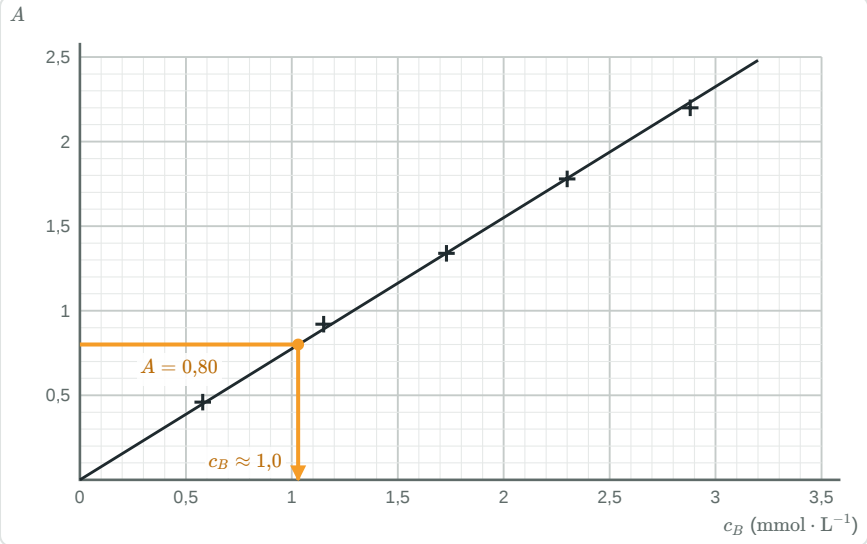
Comparaison. $\dfrac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{ref}}|}{u(m)} = \dfrac{|450 - 500|}{30} \approx 1{,}7$, valeur inférieure à 2.

$m_{\text{exp}} \approx 4{,}5 \times 10^2$ mg ; quotient $\approx 1{,}7 < 2$: la mesure est en accord avec les 500 mg de la notice.

PIÈGE
Oublier le facteur $V_1/V_2 = 50$: la solution S ne contient que la fraction du sachet prélevée dans V_2. Convertir aussi c_B en mol · L^{-1} et les volumes en litres.

COMPRENDRE
La lecture graphique et l'absorbance ont deux chiffres significatifs : on garde deux chiffres pour m_{exp}. Un quotient inférieur à 2 signifie que l'écart à la notice s'explique par l'incertitude de mesure.

MÉTHODE
Remonter la chaîne à l'envers : absorbance, concentration dans S, quantité dans S, quantité dans le prélèvement, quantité dans la fiole de l'étape 1, puis masse.



Q6 · Figure 3 du sujet : droite d'étalonnage et lecture pour la solution S

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-3} \times 50.0 \times 10^{-3}$
$\approx 5 \times 10^{-5}$

$\dfrac{5.0 \times 10^{-5} \times 250}{5.0}$
≈ 0.0025

$2.5 \times 10^{-3} \times 180.2$
≈ 0.4505

$\dfrac{500 - 450}{30}$
≈ 1.666667