

But du TP : Déterminer le pKa d'un couple acide/base.

Il est banal de « prendre une aspirine », tant ce médicament est usuel ; c'est l'un des produits pharmaceutiques des plus consommés au monde. Mais l'acide acétylsalicylique, son principe actif, peut pourtant présenter des dangers pour l'estomac.

Pour simplifier les écritures dans ce sujet, nous référerons au couple acide/base de l'acide acétylsalicylique en tant que **AH / A⁻**.

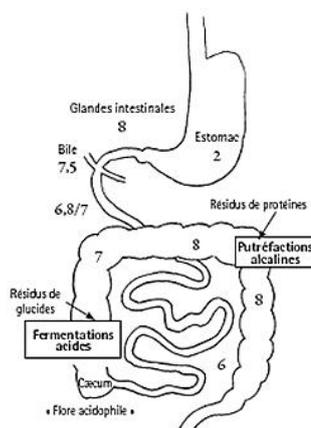
Document 1 : Valeurs du pH dans le tube digestif

Chaque viscère de l'appareil digestif fonctionne de manière optimale dans des conditions acido-basiques qui lui sont propres. L'absorption des nutriments se fait dans l'estomac et dans l'intestin grêle.

Au niveau de l'estomac, un milieu acide prédomine.

Le pH gastrique (pH de l'estomac) prend typiquement les valeurs suivantes :

- 1,5 pendant la nuit (1/3 du temps) ;
- entre 2 et 5 pendant les périodes digestives (2/3 du temps). Le pH est environ égal à 2 en début de digestion et à 5 en fin de digestion.

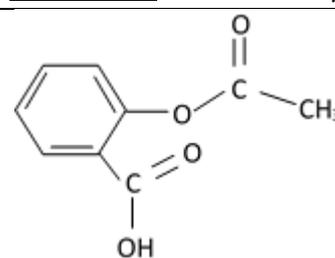
Document 2 : L'aspirine du Rhône® 500 mg

Ce médicament est un antalgique, indiqué en cas de douleur et/ou fièvre telles que maux de tête, états grippaux, douleurs dentaires, courbatures.

Principe actif : acide acétylsalicylique 500,0 mg.

Excipients : Amidon de maïs, gel de silice

Attention : sous sa forme acide, l'acide acétylsalicylique exerce une action corrosive sur les muqueuses du tube digestif.

Document 3 : L'acide acétylsalicylique

Solubilité à 20°C :
3,3 g.L⁻¹.

Masse molaire
moléculaire :
180,0 g.mol⁻¹.

Représentation de la molécule

Partie I : Démarche expérimentale de mesure du pKa

Afin d'obtenir une solution d'acide acétylsalicylique AH_(aq), écraser un comprimé d'Aspirine du Rhône à l'aide d'un pilon et d'un mortier, puis le dissoudre dans V_a = 200 mL d'eau distillée (utiliser l'agitateur magnétique et le barreau aimanté).

1. Calculer la concentration en soluté apporté de l'acide acétylsalicylique, c_a, de la solution obtenue.
2. Mesurer le pH de la solution obtenue et le noter.

La démarche ci-dessous est proposée pour déterminer le pK_a du couple.

Démarche proposée

On dispose d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na_(aq)⁺ + HO_(aq)⁻) de concentration c_b = 0,1 mol.L⁻¹.

- Préparer une burette avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Placer la solution d'Aspirine du Rhône sous la burette et y plonger la sonde du pH-mètre.
- Ajouter V_b = 10,0 mL de solution d'hydroxyde de sodium à l'aide de la burette et mesurer le pH du mélange en maintenant l'agitation
- poursuivre les ajouts de solution d'hydroxyde de sodium de 2,0 mL en 2,0 mL jusqu'à atteindre un volume total V_b = 20,0 mL, en mesurant le pH à chaque ajout. Enregistrer les valeurs de V_b et du pH dans LatisPro.
- Avec LatisPro, calculer la grandeur $R = \log\left(\frac{c_b \cdot V_b}{c_a \cdot V_a - c_b \cdot V_b}\right)$ puis afficher la courbe pH = f(R).

Note : Les volumes V_b << V_a d'hydroxyde de sodium versés dans la solution d'acide sont de telle sorte à ce qu'on puisse considérer que le volume V_a dans le bécher reste constant. L'acide est alors en excès.

3. Ecrire l'équation de la réaction totale entre l'acide acétylsalicylique et les ions hydroxyde HO_(aq)⁻.
4. Exprimer les concentrations [A⁻] et [AH] en fin de réaction en fonction de c_a, V_a, V_b et c_b.
5. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide acétylsalicylique et l'eau, puis donner l'expression de la constante d'acidité K_a de l'acide acétylsalicylique et déterminer la relation entre pH et pK_a.

6. Montrer alors que $pH = pK_a + \log\left(\frac{c_b \cdot V_b}{c_a \cdot V_a - c_b \cdot V_b}\right)$

7. Expliquer alors clairement en quoi la démarche présentée ci-dessus permet de déterminer la valeur du pK_a du couple AH / A^- .

Appeler le professeur pour évaluer les résultats

8. Après validation par le professeur, mettre en œuvre votre protocole et déterminer la valeur de pK_a .

9. Le pK_a du couple AH / A^- est donné dans les tables comme $pK_a = 3,7$ à $25^\circ C$. Déterminer l'écart relatif entre la valeur obtenue et la valeur tabulée. Commenter.

Appeler le professeur pour évaluer les résultats

Partie II : Analyse de l'équilibre acido-basique

Le programme python DiagrammeDistribution.py permet d'afficher le diagramme de distribution des espèces pour un pK_a donné. Exécuter le programme puis répondre aux questions ci-dessous.

10. La pharmacienne recommande de prendre l'Aspirine du Rhône® en fin de digestion. À l'aide des documents fournis, justifier son conseil.

11. Si la forme basique, et non la forme acide, de l'aspirine causait des brûlures d'estomac, à quel moment de la journée serait-il alors conseillé de prendre l'aspirine ? Justifier.

Appeler le professeur pour évaluer les résultats

Le taux d'avancement τ d'une réaction est défini comme le rapport de l'avancement final x_f sur l'avancement maximal x_{max} de cette réaction. Il dépend des conditions initiales et de la constante d'équilibre de la réaction.

12. Dresser le tableau d'avancement de la réaction de l'acide acétylsalicylique avec l'eau, en incluant une ligne pour l'état initiale, une ligne pour l'avancement finale et une ligne pour l'avancement maximum.

13. A l'aide des données sur la solution préparée avec l'aspirine du Rhône et de la mesure de pH faite en début de TP, déterminer le taux d'avancement τ pour la réaction. Détailler les calculs.

Appeler le professeur pour évaluer les résultats

A l'équilibre, l'expression de K_a s'écrit :

$$K_a = \frac{c_a \cdot \tau^2}{(1-\tau)}$$

14. Montrer que calculer τ à partir de la constante d'équilibre revient à résoudre une équation du 2nd degré dont on précisera les coefficients a, b et c.

Le programme python TauxAvancement.py permet de calculer τ pour une concentration c_a et une constante d'équilibre K_a données. Hélas, ce code est incomplet !

15. Ouvrir le code pour l'examiner, puis associer à chacune des lignes 19, 26, 27 et 38 l'une des expressions parmi celles données ci-dessous.

Note : la fonction sqrt() correspond à la racine carrée.

Résolution d'une équation du 2nd degré

Soit l'équation du second degré :

$$a x^2 + b x + c = 0$$

Cette équation a pour discriminant :

$$\Delta = b^2 - 4 a c$$

- si $\Delta < 0$, l'équation n'a pas de solution réelle
- si $\Delta = 0$, l'équation a une seule solution

$$x = \frac{-b}{2a}$$

- si $\Delta > 0$, l'équation a deux solutions

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \quad x_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

Ligne :.....	$(-K_a - \text{sqrt}(\text{delta})) / (2 * c_a)$	Ligne :.....	$(-K_a + \text{sqrt}(\text{delta})) / (2 * c_a)$
Ligne :.....	$-K_a / (2 * c_a)$	Ligne :.....	$K_a ** 2 - 4 * c_a * (-K_a)$

Appeler le professeur pour valider la réponse. Compléter ensuite les lignes dans le code.

16. Exécuter le programme pour calculer le taux d'avancement τ , en entrant les données demandées dans la console par le programme (on utilisera la valeur de pK_a mesurée). Le résultat obtenu est-il en accord avec celui trouvé précédemment ?

Note : pour entrer une valeur avec une puissance de 10 en python, on utilise e (exemple : $2.0 \cdot 10^{-5}$ s'écrit 2.2e-5)