

TP N° 2 : Dosage de l'aspirine contenue dans un comprimé à la température ambiante

I- But du TP

Le but de la manipulation est le dosage volumétrique et colorimétrique acido-basique de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine 500, à la température ambiante.

II- Rappels théoriques

II-1 Définitions

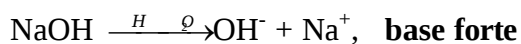
Il existe plusieurs définitions pour les acides et les bases :

* Selon Arrhénius

Un **acide** est une substance qui donne des ions H^+ dans l'eau :



Une **base** est une substance qui donne des ions OH^- dans l'eau :



* Selon Brönsted

Un acide est une substance susceptible de **donner** des protons H^+ .

Une base est une substance susceptible d'**accepter** ou de **fixer** des protons H^+ .

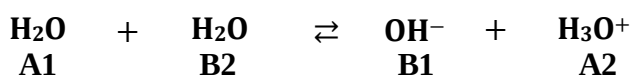
On constate qu'à un acide correspond toujours une base **conjuguée** et réciproquement ; on parle de **couple acide/base**. Par ailleurs, un proton n'existe jamais à l'état libre. Pour qu'un acide libère un proton, il faut la présence d'une base susceptible de capter le proton libéré. Cette base sera souvent (mais pas toujours) le solvant **eau**, ce qui donnera l'ion **hydronium** H_3O^+ .

* Selon Lewis

Un acide est un accepteur de doublets d'électrons et une base est un donneur de doublets d'électrons.

II-2 Autodissociation de l'eau

L'eau se comporte à la fois comme acide et base, on dit qu'elle est **amphotère**. D'où l'équilibre d'autodissociation de l'eau :



Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à l'équation d'autodissociation de l'eau. Cette constante est notée K_e . On a donc : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$ avec $K_e = 10^{-14}$ à 25°C.

II-3 Notion de pH

Le pH mesure l'acidité d'une solution. $pH = -\log_{10} [H_3O^+]$.

Pour une solution acide, $[H_3O^+] > [OH^-]$ donc $pH < 7$.

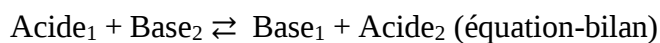
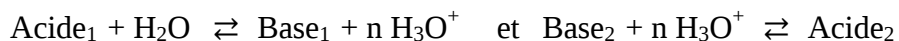
Pour une solution basique, $[H_3O^+] < [OH^-]$ donc $pH > 7$.

Une solution neutre est telle que $[H_3O^+] = [OH^-]$ donc son $pH = 7$.

II-4 Réactions acido-basiques

La réaction acido-basique résulte du transfert de protons H^+ entre l'acide d'un couple acide₁/base₁ et la base d'un autre couple acide₂/base₂.

Pour écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les deux couples, on écrit d'abord les demi-équations associées, puis on les additionne de façon à ne plus avoir les ions hydronium H_3O^+ :



II-5 Dosage (ou titrage) acido-basique

Doser une espèce chimique en solution consiste à déterminer **la concentration molaire** de cette espèce. Cela revient aussi à déterminer **la quantité de matière** de cette espèce présente dans un volume donné de cette solution.

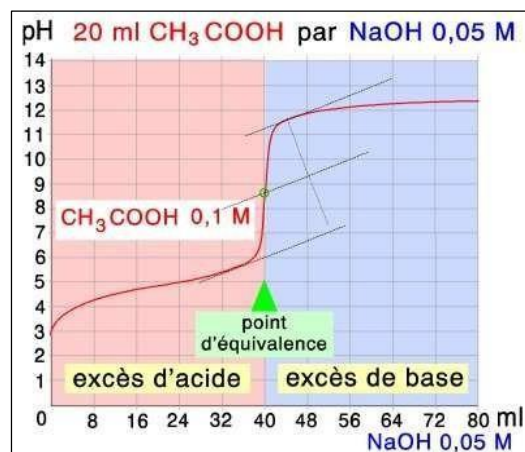
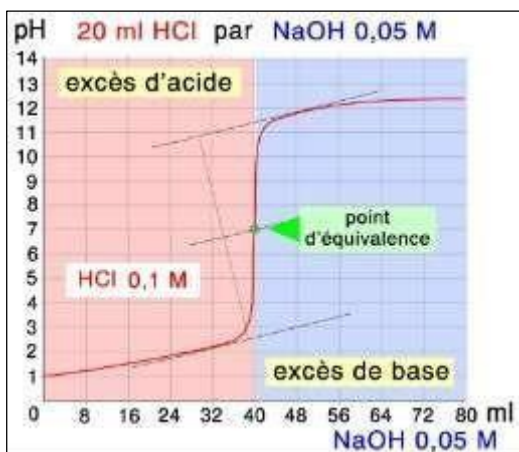
Le choix d'une réaction de dosage doit satisfaire à trois exigences. Elle doit être :

- * **unique** (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents),
- * **totale** (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence),
- * **rapide** (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).

Un **titrage acido-basique** est un dosage au cours duquel la réaction est une réaction acido-basique. Il peut être suivi par :

- * **colorimétrie** en utilisant un indicateur coloré ;
- * **pH-métrie** en suivant l'évolution du pH au cours de la réaction ;
- * **conductimétrie** en suivant l'évolution de la conductivité de la solution au cours de la réaction.

Un **titrage acido-basique colorimétrique** consiste à repérer **l'équivalence** à l'aide du virage d'un indicateur coloré acido-basique approprié, placé en petite quantité dans la prise d'essai d'un des réactifs.



Rappelons qu'à l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage et on aura : $N_{\text{Acide}} \cdot V_{\text{Acide}} = N_{\text{Base}} \cdot V_{\text{Base}}$

Dans le cas d'un monoacide et d'une monobase, cette relation devient :

$$C_{\text{Acide}} \cdot V_{\text{Acide}} = C_{\text{Base}} \cdot V_{\text{Base}}$$

Remarques

* Lorsque l'on titre un acide fort par une base forte (ou inversement), l'équation du dosage s'écrit : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

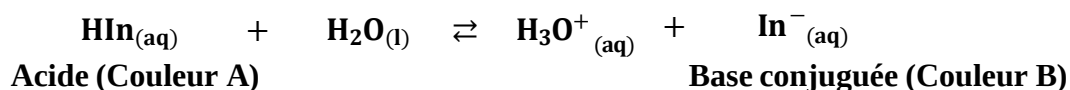
* Dans le cas du titrage d'un acide faible (HA) par une base forte (BOH), l'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit : $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

Choix d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré convient pour un titrage si sa zone de virage (ou zone de teinte sensible) contient le pH à l'équivalence. Le saut de pH étant en général très brutal à l'équivalence, l'ajout d'une seule goutte de réactif provenant de la burette (le titrant) suffit à provoquer le virage de l'indicateur.

Définition et propriétés des indicateurs colorés

Un indicateur coloré acido-basique (ou indicateur de pH) est un couple acide/base, noté HIn/In^- , dont les espèces conjuguées ont des teintes (ou couleurs) différentes. En solution aqueuse, la forme acide (HIn) et la forme basique (In^-) participent à l'équilibre chimique suivant :



La constante de cet équilibre est la constante d'acidité K_a du couple HIn/In^- :

$$K_a = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \right)_{\text{éq}}$$

La forme acide et sa base conjuguée ont des couleurs différentes. La couleur de la solution que l'on observe dépend de la forme prédominante et donc du pH de la solution.

- * Si $[HIn] > 10 [In^-] \Rightarrow pH < pK_a - 1$, la solution prend alors la couleur A de la forme acide.
- * Si $[In^-] > 10 [HIn] \Rightarrow pH > pK_a + 1$, la solution prend alors la couleur B de la forme basique.
- * Si $[HIn] = [In^-] \Rightarrow pH = pK_a$ et on a un mélange des 2 couleurs A et B ou **teinte sensible**.

On considère donc que la zone de virage (non distinction des 2 couleurs) est située dans le domaine $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples d'indicateurs acido-basiques usuels :

Nom de l'indicateur	Intervalle du pH	Couleur dans la zone acide	Couleur dans la zone basique
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	Jaune	Bleu
Rouge de phénol	6,4 – 8,0	Jaune	Rouge
Phénolphtaléine	8,0 – 10,0	Incolore	Rose foncé
Bleu de bromophénol	3,0 – 4,7	Orange-jaune	Violet

Exemples

* À l'équivalence du dosage d'un acide fort par une base forte, le pH est égal à 7, à 25°C. On peut alors utiliser le bleu de bromothymol comme indicateur coloré acido-basique car sa zone de virage (6,0 - 7,6) contient le pH à l'équivalence.

* Lors du dosage d'un acide faible par une base forte, la solution à l'équivalence est basique, le pH_{eq} est aux alentours de 8 (un peu plus). D'après les indicateurs donnés, la phénolphthaléine semble le mieux convenir car le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage de cet indicateur coloré.

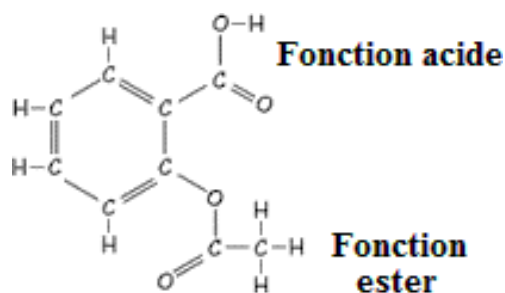
II-6 Généralités sur l'aspirine

II-6a Introduction

L'aspirine sert à lutter contre les maux de tête, douleurs, rhumatismes, infections, coups de froid, ... Elle fait aussi baisser la fièvre. C'est le médicament le plus consommé au monde.

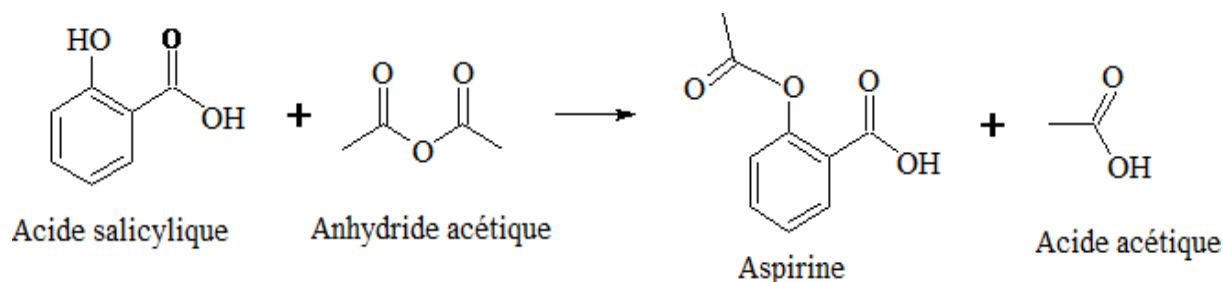
Le principe actif de l'aspirine est l'acide acétylsalicylique. Sa formule semi-développée est $CH_3 - CO_2 - C_6H_4 - COOH$.

C'est un solide blanc, peu soluble dans l'eau (3,3 g.L⁻¹) à 25 °C et 1 atm, mais très soluble dans l'éthanol. À 1 atm, il se décompose dès 128 °C. Sa masse molaire est de 180 g.mol⁻¹.



II-6b Préparation de l'aspirine

Au laboratoire, on peut obtenir l'aspirine par l'action de l'anhydride acétique (anhydride éthanoïque) sur l'acide salicylique (ou acide hydroxy-2 benzoïque). On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique concentré jouant le rôle de catalyseur. L'équation de cette réaction s'écrit :



II-6c Dosage de l'aspirine

L'aspirine possède un groupe **acide carboxylique** et un groupe **ester** :

- Le groupe **acide carboxylique** réagit avec la soude selon la **réaction acido-basique, totale et très rapide, même à froid**.
- Le groupe **ester** réagit avec la soude selon la **réaction de saponification, totale et relativement rapide, mais nécessitant un chauffage et de la soude concentrée**.

Nous envisagerons donc deux types de dosages.

Dans ce TP, il s'agit de doser l'aspirine à la température ambiante.

III- Manipulation

III-1 Principe

À température ambiante, avec une solution de soude diluée, seule la fonction acide réagit quasi instantanément :



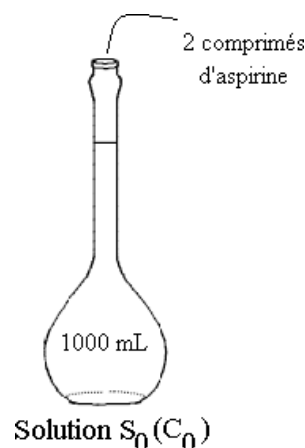
III-2 Matériel et produits

Matériel	Produits
- Mortier et pilon - Fioles jaugées - Burette graduée - Erlenmeyer - Agitateur magnétique	- Comprimés d'aspirine 500 mg - Solution de soude (NaOH) 0,1 M - Phénolphtaléine - Eau distillée

III-3 Mode opératoire

1- Préparation de la solution d'aspirine

- Dans un mortier contenant quelques mL d'eau distillée, écraser soigneusement avec le pilon deux comprimés d'aspirine simple (ni effervescente, ni tamponnée).
- Verser cette suspension dans une fiole de **1000 mL**. Rincer plusieurs fois le mortier et le pilon puis ajouter l'eau de rinçage dans la fiole pour récupérer toute l'aspirine.
- Compléter la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Le comprimé est peu soluble dans l'eau, placer la fiole sur un agitateur magnétique pendant environ 15 mn.

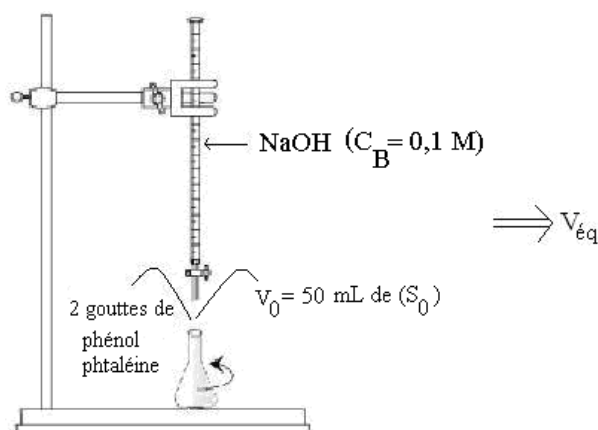


Remarque

Par manque de matériel, cette partie peut être réalisée par l'enseignant.

2- Dosage

- Remplir la burette, préalablement rincée, avec la solution de soude (NaOH) de concentration molaire $C_B = 0,1 \text{ M}$.
- Vérifier l'absence de bulle d'air dans le bas de la burette et ajuster au zéro.
- Mesurer avec une fiole jaugée un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'aspirine et le verser dans un erlenmeyer.
- Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine.
- Procéder au dosage en faisant d'abord **un dosage rapide** puis trois essais de **dosage précis (à la goutte)**.



Dosage rapide (détermination d'un encadrement du volume équivalent)

- Ajouter la solution de soude millilitre par millilitre et noter la couleur de la solution. Lorsque la solution change de couleur, noter le volume équivalent correspondant.
- Ce dosage permet d'encadrer la zone d'équivalence.

Dosage précis (ou dosage à la goutte)

- Recommencer à nouveau le titrage depuis le début.
- Verser rapidement la solution de soude jusqu'à 1,5 mL ou 2 mL de la zone d'équivalence, puis goutte à goutte jusqu'à l'équivalence. Noter alors le volume équivalent V_{eq} .

III-1-4 Exploitation des résultats de mesure

À l'équivalence : $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$.

Dans le cas d'un monoacide et d'une monobase, la relation précédente devient : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$.

Nous aurons donc : $C_0 \cdot V_0 = C_B \cdot V_{\text{eq}}$ avec C_0 la concentration de la solution aqueuse d'aspirine

et V_0 le volume de la prise d'essai de la solution $\Rightarrow C_0 = \frac{C_B V_{\text{eq}}}{V_0}$.

La masse d'aspirine dans 1 litre de solution est donc : $m = C_0 \cdot M_{\text{aspirine}}$, avec M_{aspirine} : la masse molaire de l'aspirine.

Nous avons dissous **2 comprimés** dans **1 litre** d'eau distillée. La masse d'aspirine par comprimé est telle que : $m_{\text{asp}} = \frac{m}{2}$.

Remarque

La relation finale entre la grandeur calculée et les grandeurs mesurées est telle que :

$$m_{\text{asp}} = \frac{C_B V_{\text{eq}} M_{\text{aspirine}}}{2V_0}$$

On donne : $V_0 = 50,0 \text{ mL}$, $C_B = 0,1 \text{ M}$ et $M_{\text{aspirine}} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.