

**OBJECTIFS**

→ On se propose de titrer l'aspirine suivant deux méthodes différentes.

**I. PRÉSENTATION DE L'ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE**

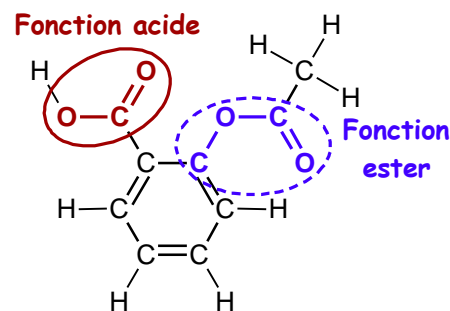
L'acide acétylsalicylique est le principe actif de l'aspirine.

Sa formule semi-développée est  $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ , sa masse molaire est  $180,0 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa formule développée est la suivante :

Cette molécule contient deux fonctions :

- **une fonction acide, entourée en traits pleins**
- **une fonction ester, entourée en pointillés**

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



**Selon les conditions expérimentales, deux réactions peuvent avoir lieu entre la soude et l'acide acétylsalicylique :**

- une réaction acido-basique faisant intervenir la seule fonction acide. Elle a lieu à température ambiante, et avec des solutions de soude diluées.
- à haute température et avec des solutions de soude concentrées, les fonctions acide et ester de l'aspirine réagissent. La fonction ester est le siège d'une hydrolyse basique (réaction entre la fonction ester et l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ ).

**NOUS ALLONS RÉALISER 2 DOSAGES DISTINCTS, METTANT EN JEU CES 2 RÉACTIONS.**

**II. TITRAGE DIRECT DE L'ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE DANS UN COMPRIMÉ****a. Principe du titrage**

- Après avoir écrasé et dissous un comprimé d'aspirine dans de l'eau distillée, on va titrer un extrait de la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue. Le dosage est suivi par pH-métrie. La masse d'aspirine contenue dans le comprimé est déduite de ce titrage.

**b. Protocole expérimental****α. Préparation de la solution d'aspirine S**

- Broyer soigneusement un comprimé d'aspirine dans un mortier et introduire la poudre obtenue dans une fiole de 500 mL.
- Rincer le mortier et le pilon à l'eau distillée, récupérer dans la fiole cette eau de rinçage, puis ajouter environ 400 mL d'eau distillée. Boucher et agiter pour dissoudre le comprimé, puis ajuster au trait de jauge.
- Ajouter un barreau aimanté, puis agiter environ 10 minutes sur agitateur magnétique.

Cette dissolution étant assez longue, en profiter pour entamer le deuxième dosage (en retour).

**Soit S la solution obtenue et  $C_{\text{ASP}}$  sa concentration en acide acétylsalicylique.**

**β. Réalisation du titrage**

- Réaliser le protocole expérimental pour doser, par suivi pH-métrie, un volume  $V_{\text{ASP}} = 100 \text{ mL}$  de la solution S par une solution de soude, de concentration  $C_{\text{B}} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Tracer le graphique  $\text{pH} = f(V_{\text{B}})$  sur le papier millimétré.

**c. Exploitation des résultats**

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
2. Déduire du graphe, en indiquant la méthode, le volume équivalent  $V_{\text{BE}}$  du dosage.
3. Écrire la relation entre les quantités de matière à l'équivalence de ce titrage, et en déduire la concentration de la solution S,  $C_{\text{ASP}}$ .
4. Calculer alors la masse d'aspirine présente dans l'échantillon dosé, puis dans le comprimé. Comparer le résultat avec celui indiqué par le fabricant.

- L'acide acétylsalicylique a un  $pK_a = 3,48$ . On peut contrôler cette valeur sur le graphe à la demi-équivalence. Comparer à la valeur expérimentale.
- Proposer un indicateur coloré qui aurait été adapté pour faire ce dosage.
  - Hélianthine : zone de virage : **[3,1 - 4,4]**
  - bleu de bromothymol (BBT) : zone de virage : **[6,0 - 7,6]**
  - phénolphtaléine : zone de virage : **[8,2 - 10]**

### III. TITRAGE INDIRECT DE L'ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE DANS UN COMPRIMÉ

#### a. Principe du titrage

- Il s'agit de traiter un comprimé d'aspirine avec un excès d'une solution de soude concentrée, à chaud. Les fonctions acide et ester vont réagir avec la soude.
- Si l'on fait réagir une quantité  $(n_A)_i$  inconnue d'aspirine avec une quantité en excès  $(n_B)_i$  connue d'hydroxyde de sodium, il va rester après réaction une certaine quantité  $(n_B)_{\text{restant}}$  d'ions  $\text{HO}^-$  n'ayant pas réagi. En dosant ensuite ces ions  $\text{HO}^-$  restants par une solution d'acide chlorhydrique, on peut déterminer  $(n_B)_{\text{restant}}$  : la différence  $(n_B)_i - (n_B)_{\text{restant}}$  sera alors la quantité d'ions  $\text{HO}^-$  ayant réagi avec l'aspirine. On pourra alors, en écrivant l'équation de réaction entre l'aspirine et les ions  $\text{HO}^-$  déterminer la quantité  $(n_A)_i$  d'aspirine introduite au départ et comparer avec la valeur indiquée par le fabricant.

*C'est le principe du « dosage indirect » ou « dosage en retour ».*

#### b. Protocole expérimental

- Broyer dans un mortier un comprimé d'aspirine puis récupérer l'intégralité du comprimé et les eaux de rinçage dans un erlenmeyer de 250 mL.
- Ajouter de l'eau distillée de manière à avoir environ 50 mL de solution.
- Ajouter **10 mL exactement** de solution de soude à la concentration  $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Porter le mélange réactionnel à ébullition pendant 15 minutes environ et agiter.
- Laisser refroidir le mélange puis verser le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher de 250 mL en prenant garde de ne rien laisser dans l'erlenmeyer.
- Effectuer plusieurs rinçages et récupérer les eaux de rinçage.
- Effectuer le dosage colorimétrique de la solution obtenue : la solution titrante sera une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  et l'indicateur coloré le **BBT**.
- Noter le volume de solution titrante versé à l'équivalence  $V_{AE}$ .

#### c. Exploitation des résultats

L'énoncé dit que « deux réactions peuvent se produire entre la molécule d'aspirine et les ions  $\text{HO}^-$  ».

- Écrire l'équation de la réaction de saponification faisant intervenir la fonction ester.
- Écrire l'équation globale de la réaction de l'aspirine avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ .
- Écrire l'équation de la réaction support du dosage.
- D'après les données du protocole, calculer la quantité d'ions  $\text{HO}^-$  introduits au départ dans la solution.
- D'après le volume versé à l'équivalence, déterminer la quantité d'ions  $\text{HO}^-$  ayant réagi avec l'acide chlorhydrique.
- D'après l'équation de réaction entre l'aspirine et les ions  $\text{HO}^-$ , calculer la quantité de matière  $(n_A)_i$  d'aspirine ayant réagi avec la soude.
- Calculer la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé de départ. Comparer à l'indication du fabricant.

#### c. Validité du dosage

Lors de la réaction avec la soude, on a formé deux sortes d'ions carboxylate, qui sont des bases.

D'après les diagrammes de prédominance ci-contre, expliquer pourquoi ces bases n'ont pas été dosées par l'acide chlorhydrique, alors que la soude en excès, elle, l'a été.

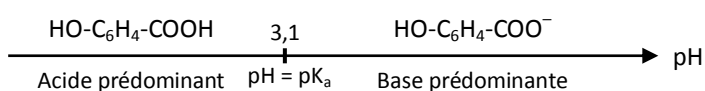


Diagramme de prédominance de l'acide 2-hydroxybenzoïque

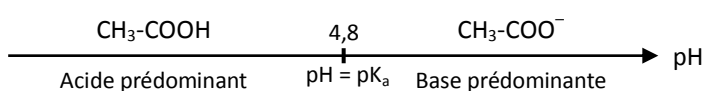


Diagramme de prédominance de l'acide éthanoïque