

Correction du TP

✂ Capacités exigibles

- ◇ Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage indirect.
- ◇ Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.
- ◇ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

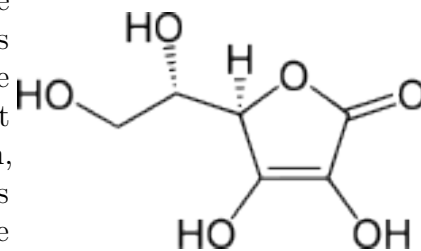
I Objectifs

- ◇ Étalonner une solution titrante.
- ◇ Réaliser et interpréter un dosage indirect d'oxydoréduction.
- ◇ Vérifier les indications portées sur l'étiquette d'un produit d'usage courant.
- ◇ Réaliser une estimation d'incertitude par propagation grâce à la méthode numérique de MONTE-CARLO.
- ◇ Proposer un nouveau protocole expérimental en autonomie en tenant compte des données.

II S'approprier

II/A Présentation de la vitamine C

La vitamine C, de formule $C_6H_8O_6$, est le nom communément employé pour l'acide L-ascorbique. Pour faire plus simple, nous le noterons simplement H_2Asc . Antiscorbutique et anti-infectieux, l'acide ascorbique joue de plus un rôle important dans la synthèse d'un collagène. Il est synthétisé par de nombreux être vivants, mais pas par l'être humain, qui doit donc le trouver dans son alimentation : principalement dans les légumes verts et les agrumes. Il est très soluble dans l'eau, très sensible à l'oxydation et est réduit par la cuisson des aliments.



Sur le plan chimique, c'est un diacide faible dans l'eau. Un comprimé de vitamine C est en fait un mélange d'acide ascorbique H_2Asc et d'ascorbate de sodium (Na^+ ; $HAsc^-$), dans des quantités telles que la dissolution d'un comprimé donne un $pH \approx 4,4$ (pH de l'estomac en début de digestion). On admet que **ces propriétés acido-basiques ne jouent aucun rôle dans le dosage envisagé.**

L'acide ascorbique possède également des propriétés réductrices : il peut réduire le dioxygène. C'est pourquoi il est couramment utilisé comme antioxygène. Lorsqu'il est utilisé comme additif, sa présence dans les aliments est indiquée par le code E 300 et est limitée à $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. La teneur en vitamine C ou acide ascorbique dans une solution aqueuse peut être déterminée par un titrage direct ou indirect ; seulement, les réactions d'oxydoréduction dans lesquelles il intervient sont généralement lentes, de l'ordre de quelques minutes par équilibre.

Données

- ◇ $E_1^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$, d'équation notée (1)
- ◇ $E_2^\circ(\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}) = 0,13 \text{ V}$, d'équation notée (2)
- ◇ $E_3^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$, d'équation notée (3)
- ◇ $M(\text{H}_2\text{Asc}) = 176,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ◇ En présence de diiode, l'empois d'amidon prend une teinte bleue intense, permettant de le mettre en évidence même en très faibles concentrations.

II/B Dosage indirect par oxydoréduction

La méthode employée est un titrage indirect. L'acide ascorbique est mis en présence d'un excès connu de diiode, et une réaction d'oxydoréduction totale a lieu entre les deux. On titre ensuite l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium. L'équivalence est atteinte quand il y a décoloration complète de la solution (avec l'empois d'amidon).

Les solutions de diiode sont des solutions qui se conservent très mal : nous avons vu dans le cours $E - \text{pH}$ qu'il se dismute pour $\text{pH} \gtrsim 8$. Ainsi, on réalisera un **titrage préliminaire** de la solution de diiode dont on connaît le volume V_0 et une approximation de la concentration c_0 , grâce à la solution de thiosulfate de concentration c_2 .

III Analyser

III/A Sécurité

- ① On peut voir ces pictogrammes sur les étiquettes des flacons : que signifient-ils ? Quelles sont les précautions à prendre ?



diiode

Réponse



Danger pour santé ou ozone : gants, masque et lunettes.



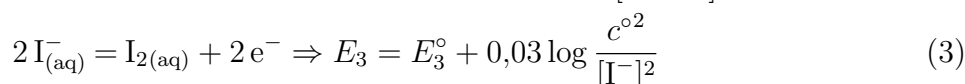
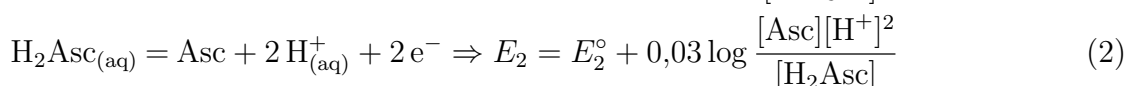
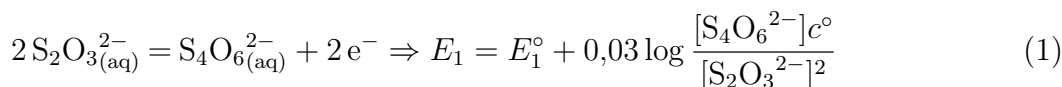
Polluant : attention au tri.

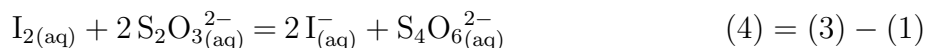


III/B Titration préliminaire du diiode

- ② Établir l'équation (4) du titrage du diiode par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.

Réponse





- ③ En vous aidant d'un tableau d'avancement, trouver la relation entre c_0 , V_0 , c_2 et le volume équivalent $V_{\text{eqv},1}$.

Réponse

Équation		$\text{I}_{2(\text{aq})}$	+	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	→	$2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Initial	$\xi = 0$	$c_0 V_0$		$C_2 V$		0		0
Interm.	ξ	$c_0 V_0 - \xi$		$C_2 V - 2\xi$		2ξ		ξ
Final	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0		0		$2c_0 V_0$		$c_0 V_0$

À l'équivalence, $\xi_f = \xi_{\text{max}} = c_0 V_0 = \frac{c_2 V_{\text{eqv},1}}{2} \Leftrightarrow c_0 = \frac{c_2}{2} \frac{V_{\text{eqv},1}}{V_0}$



III/C Dosage en retour

- ④ Établir l'équation (5) de la réaction entre l'acide ascorbique et le diiode. **Démontrer** l'expression de sa constante d'équilibre et la calculer. Conclure sur la raison pour laquelle il convient de réaliser un titrage indirect. Quel aspect de la transformation de la matière n'est pas traité par la constante thermodynamique de la réaction ?

Réponse

$$(5) = (3) - (2) \Rightarrow \boxed{\text{I}_{2(\text{s})} + \text{H}_2\text{Asc} = 2\text{I}^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Asc}} \quad K_2^\circ = \frac{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2 [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{Asc}]_{\text{eq}}}{[\text{I}_2]_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} c^{\circ 3}}$$

On utilise l'unicité du potentiel en solution à l'équilibre pour trouver K_2° :

$$\begin{aligned} E_2 = E_3 &\Leftrightarrow E_3^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{Asc}]_{\text{eq}} [\text{H}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{eq}} c^{\circ 2}} = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{c^{\circ 2}}{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2} \\ &\Leftrightarrow 0,03 \log K_2^\circ = E_3^\circ - E_2^\circ \\ &\Leftrightarrow \boxed{K_2^\circ = 10^{\frac{1}{0,03}(E_3^\circ - E_2^\circ)}} \Rightarrow \underline{K_2^\circ = 10^{13,7}} \quad \text{totale} \end{aligned}$$

La réaction est donc thermodynamiquement favorisée et même supposée totale, donc elle est adaptée à un titrage direct pour ce point. En revanche, il est dit dans l'énoncé qu'elle est **lente** : « de l'ordre de quelques minutes par équilibre ». On ne pourrait pas réaliser un dosage colorimétrique précis en attendant 15×2 minutes (voire plus). Il est préférable **d'attendre une unique fois** que la réaction se fasse avec l'excès connu, puis de titrer l'excès rapidement et précisément ensuite.

L'aspect des TM non abordé ici est évidemment la **cinétique**.



- ⑤ Soit $n_0(\text{I}_2) = n_{\text{réagi}}(\text{I}_2) + n_{\text{excès}}(\text{I}_2)$. En déduire d'abord la relation entre la quantité initiale d'acide ascorbique $n_0(\text{H}_2\text{Asc})$ et $n_{\text{réagi}}(\text{I}_2)$, puis entre $n_0(\text{H}_2\text{Asc})$, $n_0(\text{I}_2)$ et $n_{\text{excès}}(\text{I}_2)$.

Réponse

Équation		$I_{2(s)}$	$+ H_2Asc_{(aq)} \rightarrow$	$2I_{(aq)}^-$	$+ 2H_{(aq)}^+$	$+ Asc_{(aq)}$
Initial	$\xi = 0$	$n_0(I_2)$	$n_0(H_2Asc)$	0	0	0
Final	$\xi_f = \xi_{\max}$	$n_0(I_2) - n_{\text{réagi}}(I_2)$	0	$2n_0(Asc)$	$2n_0(Asc)$	$n_0(Asc)$

À l'équivalence : $\xi_f = \xi_{\max} = n_0(H_2Asc) \Leftrightarrow n_{\text{réagi}}(I_2) = n_0(H_2Asc)$

d'où $n_0(H_2Asc) = n_0(I_2) - n_{\text{excès}}(I_2)$



- ⑥ En utilisant l'équation (4), déterminer la relation entre l'excès de diiode et la quantité d'ions thiosulfate $n_{\text{eqv}}(S_2O_3^{2-})$ versée à l'équivalence, notée $V_{\text{eqv},2}$.

Réponse

Compte-tenu de la stœchiométrie,

$$n_{\text{excès}}(I_2) = \frac{c_2 V_{\text{eqv},2}}{2}$$



IV Réaliser

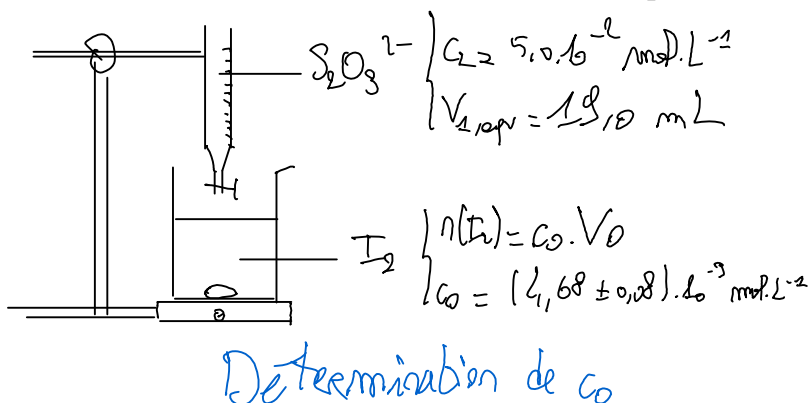
IV/A Étalonnage de la solution de diiode

Manipulation 24.1 : Premier titrage

- 1) Introduire $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ exactement de la solution de diiode à environ $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un bécher.
- 2) Titrer cette solution à l'aide du thiosulfate de sodium de concentration molaire $c_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3) Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon lorsque la solution commence à se décolorer afin d'indiquer plus précisément la fin de réaction. On notera $V_{\text{eqv},1}$ le volume équivalent.

- ① Faire un schéma du titrage. Vérifier sur vos précédents comptes-rendus comment faire un bon schéma.

Réponse



- 2] Dédurre de vos mesures la concentration exacte c_0 de la solution de diiode à disposition. Mettez vos valeurs en commun avec la classe, et réaliser une incertitude de type A pour obtenir sa valeur expérimentale (cf. <https://capitale2.ac-paris.fr/web/c/c31b-3326128>). Comparer à la valeur annoncée par un écart normalisé.

Réponse

D'après ③ :

$$c_0 = \frac{c_2}{2} \frac{V_{\text{eqv},1}}{V_0}$$

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
c_0 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	4,58	4,85	4,70	4,70	4,3	4,55	4,8	5,0

On obtient les valeurs :

Ainsi,

$$c_0 = (4,68 \pm 0,08) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow E_N = 3,16$$

On a ainsi bien fait de la doser, puisqu'elle semble avoir bien perdu en concentration !

IV/B Dosage en retour

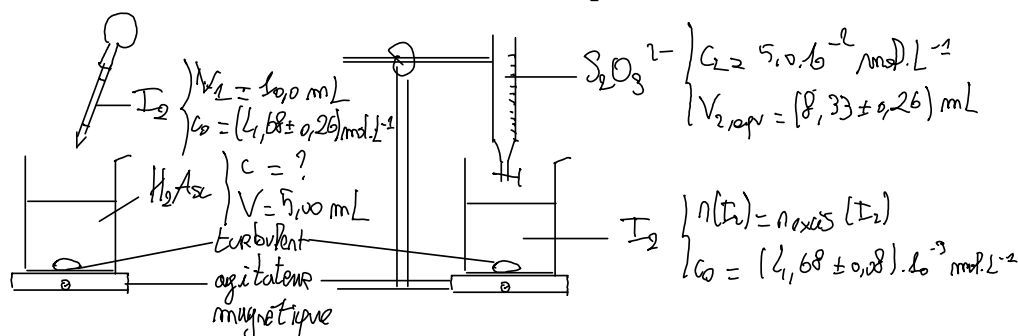
Vous disposez sur votre paillasse d'une solution S_0 , obtenue en ayant dissout **un** comprimé de 500 mg vitamine C dans 500 mL d'eau distillée.

Manipulation 24.2 : Second titrage

- 1) Dans un bécher, introduire 5,0 mL de cette solution et y ajouter exactement $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de diiode du laboratoire.
- 2) Placer sous agitation magnétique pendant au moins 10 minutes.
- 3) Titrer alors l'excès de diiode à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium utilisée précédemment.
- 4) Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon lorsque la solution commence à se décolorer afin d'indiquer plus précisément la fin de réaction. On notera $V_{\text{eqv},2}$ le volume équivalent.

- 3] Faire nouveau un schéma de cette succession de deux situations.

Réponse



Réaction avec l'excès

Titrage de l'excès

- 4] Noter l'incertitude sur le volume V_1 prélevé, comme indiqué sur la verrerie utilisée, et estimer l'incertitude sur le volume équivalent $V_{\text{eqv},2}$ avec les valeurs de la classe.

Réponse

On lit $u(V_1) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} \text{ mL} = 0,012 \text{ mL}$, et on trouve les valeurs :

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
$V_{2,\text{eqv}} \text{ (mL)}$	8,5	8,3	8,8	8,2	8,7	8,5	9,0	6,6

Ainsi,

$$V_{2,\text{eqv}} = (8,33 \pm 0,26) \times 10^{-3} \text{ mL}$$



V Valider

V/A Masse d'acide ascorbique dans un comprimé

- 5 À l'aide des relations trouvées dans la partie Analyser, donner la relation entre $n_0(\text{H}_2\text{Asc})$ et les paramètres de l'étude, puis la calculer.

Réponse

On trouve
$$n_0(\text{H}_2\text{Asc}) = n_{\text{réagi}}(\text{I}_2) = c_0 V_1 - \frac{c_2 V_{\text{eqv},2}}{2} \Rightarrow \underline{n_0(\text{H}_2\text{Asc}) = 2,61 \times 10^{-5} \text{ mol}}$$



- 6 À l'aide d'une propagation des incertitudes par méthode MONTE-CARLO, estimer l'incertitude sur cette valeur.

Réponse

$$\underline{n_0(\text{H}_2\text{Asc}) = (2,61 \pm 0,10) \times 10^{-5} \text{ mol}}$$



- 7 Calculer alors la quantité de matière (avec incertitude) puis la masse d'acide ascorbique (avec incertitude) contenue dans un comprimé. Comparer à la valeur annoncée *via* un écart normalisé et **commenter**.

Réponse

Il y en a 100 fois plus dans le comprimé, soit

$$\underline{n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) = 2,61 \times 10^{-3} \text{ mol}} \quad \text{et} \quad \underline{m_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) = n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc})M(\text{H}_2\text{Asc})}$$

d'où

$$\underline{m_{\text{comp, expe}}(\text{H}_2\text{Asc}) = (459 \pm 18) \text{ mg}}$$

or

$$\underline{E_n = \frac{|m_{\text{comp, expe}} - m_{\text{comp, theo}}|}{u(m_{\text{compo, expe}})} \Rightarrow E_n = 2,35}$$

C'est limite comme correspondance, malgré un bon effort de détermination. Le diode s'est peut-être encore plus dégradé entre sa mesure et son utilisation mais c'est peu probable. Il se peut que les excipients du comprimé interagissent avec la réaction, on que trop d'empois d'amidon ait été inséré.

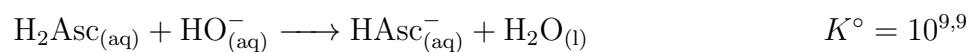


V/B Méthode alternative

- 8 Proposer, en le justifiant, un autre protocole indépendant permettant de doser l'acide ascorbique dans le comprimé. Vous pourrez chercher des valeurs de constantes en ligne ou les demander. Le réaliser en autonomie, et en déduire une seconde estimation de la masse m de vitamine C dans un comprimé.

Réponse

On réalise un titrage acido-basique avec suivi pH-métrique de l'acide ascorbique avec de la soude, sachant que $pK_{A,1} = 4,1$ et $pK_{A,2} = 11,8$: pour la première acidité, on trouvera



donc bien une réaction totale. À l'équivalence, $n_0(\text{H}_2\text{Asc}) = c_b V_{\text{eqv},3}$, et on trouve $V_{\text{eqv},3} = 3,8 \text{ mL}$.

