

TP 24 : Dosage indirect de la vitamine C

d'après Etienne Thibierge

Les points du programme :

- Mettre en œuvre un titrage indirect colorimétrique.
- Justifier le protocole d'un titrage en s'appuyant sur des données fournies.
- Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

Objectif

Vérifier que la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé de vitamine C UPSA est bien de 500 mg, comme indiqué sur l'emballage.

Matériel sur votre paillasse :

- Pipette jaugée de 10 mL ; ;
- Burette graduée ;
- Entonnoir et support ;
- Pipette jaugée de 20 mL ;
- Agitateur magnétique ;
- Eau distillée.
- Fiole jaugée de 100 mL ;
- Mortier et pilon ;
- Cinq béchers ;
- Spatule ;

Matériel sur le bureau :

- Un tube de comprimés de vitamine C UPSA ;
- Thiodène ;
- solution de diiode à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Papier filtre ;
- solution de thiosulfate de sodium à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Baguettes de verre.

Donnée : masse molaire de l'acide ascorbique $M(H_2Asc) = 176,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I. Réalisation du protocole expérimental

- Réaliser le protocole expérimental donné dans le document 1. Noter la valeur du volume à l'équivalence obtenu.

II. Analyse et exploitation du titrage

- Q1.** Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser 20 à 30 mL d'eau distillée dans la 1^{ère} étape du protocole ?
- Q2.** Justifier l'opération « Rincer le bécher, le mortier et le pilon au-dessus du filtre ».
- Q3.** Ecrire l'équation de la réaction se produisant lors du mélange de la solution (S2) et de la solution de diiode. Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée ?
- Q4.** Pourquoi est-il nécessaire d'attendre quelques minutes après le mélange ? En déduire qu'un titrage direct n'est pas possible.
- Q5.** Ecrire l'équation de la réaction support de titrage. Montrer que cette réaction est bien (quasi-)totale.
- Q6.** Exploiter le titrage pour déterminer la quantité de diiode présent dans la solution (S3).
- Q7.** En déduire la masse de vitamine C présente dans le comprimé.
- Q8.** Faire une analyse des incertitudes et conclure sur l'accord avec l'indication sur l'emballage.

Document 1 : Protocole expérimental

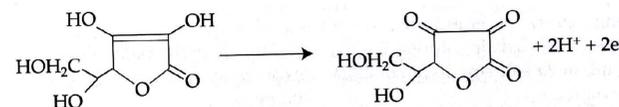
- Broyer un comprimé de vitamine C dans un mortier. Introduire la poudre dans un bécher de 100 mL et la dissoudre dans 20 à 30 mL d'eau distillée.
- Filtrer la solution obtenue en récupérant le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL. L'écoulement est lent, on peut donc agiter avec une baguette en verre en veillant à ne pas percer le filtre.
- Rincer le bécher, le mortier et le pilon au-dessus du filtre. Compléter avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée (S1).
- Réaliser une dilution au dixième de la solution (S1), ce qui forme la solution (S2).
- Dans un bécher, introduire à la pipette jaugée 20,0 mL de la solution (S2) et 10,0 mL de la solution de diiode. La solution obtenue est appelée (S3). Placer sous agitation et attendre quelques minutes.
- Doser la solution (S3) par le thiosulfate de sodium. Utiliser de l'empois d'amidon pour repérer précisément l'équivalence (voir doc. 3).

Document 2 : Acide ascorbique

La molécule de vitamine C est appelée acide ascorbique. Sa formule brute est $C_6H_8O_6$ et sa formule semi-développée est représentée ci-dessous. Pour faire plus simple, nous le noterons tout simplement H_2Asc . C'est une molécule très soluble dans l'eau : on peut en dissoudre plus de 300 g par litre d'eau.

Sur le plan chimique, il s'agit d'un diacide faible, de pK_a respectifs 4,17 et 11,57. Un comprimé de vitamine C est en fait un mélange d'acide ascorbique et d'ascorbate de sodium dans des quantités telles que la dissolution d'un comprimé donne un pH de 4,4, ce qui correspond environ au pH de l'estomac en début de digestion. On admet que ces propriétés ne jouent aucun rôle dans le dosage envisagé.

En effet, l'acide ascorbique possède également des propriétés d'oxydoréduction, plus intéressantes ici, pour lesquelles toutes les formes acido-basiques se comportent de la même façon. L'acide ascorbique est le réducteur du couple Asc/H_2Asc associé à la demi-équation redox



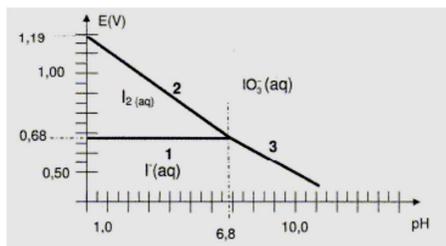
que l'on note sous forme symbolique



Le potentiel standard du couple vaut 0,13 V. En raison de la structure complexe de la molécule, les réactions d'oxydoréductions dans lesquelles elle intervient sont généralement lentes : en laboratoire, elles se font en quelques minutes avec agitation.

Document 3 : L'iode en solution aqueuse

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'iode est représenté ci-dessous. Il est obtenu pour une concentration de tracé $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ avec égalité des concentrations en espèces dissoutes aux frontières.



Le potentiel standard du couple I_2/I^- vaut $0,62 \text{ V}$. C'est une valeur intermédiaire dans l'échelle des potentiels, ce qui permet au couple de réagir aussi bien dans le sens de l'oxydation que de la réduction.

Les solutions de diiode se caractérisent par leur couleur brun foncé. Lorsque la concentration en diiode est très faible, la teinte de la solution tend vers le jaune pâle. Pour mettre en évidence la présence du diiode, on peut alors utiliser de l'empois d'amidon. Il se forme alors un complexe amidon-iode à la couleur bleu foncé caractéristique, beaucoup plus intense que la couleur du diiode dont le complexe dérive, et suffisante pour colorer nettement une solution qui semblait pratiquement incolore auparavant.

Dans le cadre d'un dosage, l'empois d'amidon n'est à ajouter qu'au voisinage de l'équivalence, lorsque la solution est très pâle. Si une trop grande quantité de diiode réagit avec l'empois d'amidon, la cinétique de la réaction de complexation ralentit, ce qui peut fausser le repérage du changement de teinte.

Document 4 : Thiosulfate de sodium

Le thiosulfate est un ion qui a pour formule $S_2O_3^{2-}$. Pour le faire intervenir, le composé habituel est le thiosulfate de sodium, $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$. C'est un composé très soluble dans l'eau.

En solution aqueuse, l'ion Na^+ est inerte tant du point de vue acido-basique que du point de vue redox. Au contraire, l'ion thiosulfate intervient dans plusieurs couples d'oxydoréduction grâce aux deux atomes de soufre, ce qui lui confère des propriétés très riches.

Un seul couple suffit à décrire le comportement du thiosulfate en présence de réducteurs doux comme peut l'être le diiode et dans une solution basique ou modérément acide. Le thiosulfate est le réducteur du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, de potentiel standard égal à $0,08 \text{ V}$. En solution trop acide, d'autres réactions sont à prendre en compte et ce couple ne suffit plus à les prévoir.

Méthode : Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect

On désire déterminer doser une espèce A	
Dosage direct : Dosage réalisé en une seule étape	
<p>Schéma du dosage direct</p>	<ul style="list-style-type: none"> L'espèce à doser A est directement réactive dans la réaction de dosage par B selon la réaction : $a A + b B \rightarrow \dots$ à l'équivalence connaissant la quantité de B versée, on en déduit la quantité de A initialement présente dans l'erlenmeyer : $\frac{n_{A(\text{initial})}}{a} = \frac{n_{B(\text{versé})}}{b}$
Dosage indirect : Dosage réalisé en 2 étapes	
<p>Schéma du dosage indirect par déplacement</p>	<ul style="list-style-type: none"> Toutes les molécules A à doser sont dans un 1^{er} temps transformées par une espèce B (ajoutée en excès inconnu) en une autre espèce C selon la réaction totale : $a A + b B_{(\text{excès inconnu})} \rightarrow c C + \dots$ (réaction 1) L'espèce C formée est dosée par une espèce titrante D, selon la réaction de dosage : $c' C + d D \rightarrow \dots$ (réaction 2) à l'équivalence connaissant la quantité de D versée, on en déduit la quantité de C initialement présente dans l'erlenmeyer, donc formée après la réaction (1). Connaissant la quantité de C formée après la réaction (1), on en déduit la quantité de A initialement présente
<p>Schéma du dosage indirect en retour</p>	<ul style="list-style-type: none"> Toutes les molécules A à doser sont dans un 1^{er} temps transformées par une espèce B (ajoutée en excès connu), selon la réaction totale : $a A + b B_{(\text{excès connu})} \rightarrow \dots$ (réaction 1) L'espèce B en excès est ensuite dosée par une espèce titrante C, selon la réaction de dosage : $b' B + c C \rightarrow \dots$ (réaction 2) à l'équivalence connaissant la quantité de C versée, on en déduit la quantité de B initialement présente dans l'erlenmeyer, donc restante après la réaction (1). Connaissant la quantité de B restante après la réaction (1), et la quantité de B initialement introduite lors de la réaction (1) on en déduit la quantité de B qui a réagi donc la quantité de A initialement présente

Isabelle Prigent (<http://leonardvinci.e-monsite.com/>)