

# Titration de la vitamine C dans un jus de fruit

## Présentation

Vous êtes examinateur. Votre rôle est d'évaluer votre camarade lors de la réalisation du sujet proposé. Vous aurez également pour mission d'aller chercher le matériel une fois la liste établie (aucun matériel délivré s'il n'est pas sur la liste...). Il y a trois parties à l'évaluation :

- La discussion orale : réflexion, pose de la problématique, propositions.
- La réalisation des manipulations : vous devez évaluer chaque geste manipulateur et les choix expérimentaux du candidat.
- La correction du compte rendu : à travers la structure et la réponse aux questions. Le compte rendu est à ramasser à la fin du temps imparti, en l'état et avec les impressions éventuelles.

Pour vous aider, il y a un barème à compléter et le corrigé dans la suite. Outre ces éléments, vous devez poser deux questions à l'oral à un moment adéquat pour le candidat, s'il se présente :

- 1) Justifier l'utilisation de l'empois d'amidon.
- 2) Justifier que le diiode soit peu soluble en phase aqueuse mais bien plus soluble en solution contenant des ions iodures.

Quelques règles :

- 1) Soyez honnêtes, bienveillants et exigeants pour que chacun puisse progresser.
- 2) Ne donnez aucune réponse. Limitez vous à poser des questions. Faites reformuler les réponses si besoin.
- 3) Le candidat a toujours la possibilité de demander du temps de réflexion. Reculez vous alors pour lui laisser de l'espace.
- 4) Le candidat peut demander le protocole au bout de 10 min s'il le souhaite. Mettez 0 sur le barème à ce qui manquait (sauf les 2 questions encore évaluables).
- 5) Au bout de 30 minutes, si la discussion préalable n'a pas abouti, donner le protocole et mettez 0 sur le barème à ce qui manquait (sauf les 2 questions encore évaluables).
- 6) N'interrompez jamais la manipulation du candidat, même s'il y a une erreur. La seule raison d'interruption est un manque manifeste à la sécurité (gants, lunettes).

## Barème

Le barème est une grille individuelle constituée d'un tableau à 4 colonnes qui sont dans cette ordre :

- 1) L'élément de réussite est ce qui valide ou non les points de l'objet évalué.
- 2) Le barème indique la quantité totale de point attribuée à l'objet évalué.
- 3) La réussite est un **entier** entre 0 et 3, inclus. Elle caractérise le degré de réussite de l'objet évalué. En cas d'objet non traité, laissez la case vierge.
- 4) La dernière colonne permet d'inscrire des remarques pour le débriefing. Elle doit permettre de justifier l'absence de point : bulle dans pipette par exemple.

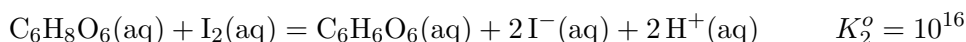
Seules les deux dernières colonnes sont à compléter. Vous complétez en direct les 2 premières parties. Aucun commentaire n'est à faire lorsque vous complétez une case du barème. Par exemple, ne signalez pas une bulle dans la pipette, notez la simplement et dégradez la réussite correspondante dans le barème. La partie compte rendu sera à compléter à la maison, avec le compte rendu. Vous complétez alors la version numérique afin de proposer une note. Et enfin vous pourrez débriefer avec votre candidat.

## Correction

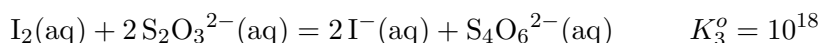
### Discussion préalable :

Eléments à mentionner :

- Le titrage direct par la soude est impossible en raison de la présence d'acide citrique.
- Le titrage par le diiode est impossible car non rapide.
- On fait d'abord réagir la vitamine C avec du diiode en excès selon la réaction :



- On titre ensuite le diiode par le thiosulfate en excès selon la réaction :



- On réalise un suivi colorimétrique du titrage avec de l'empois d'amidon.
- Description vague du protocole : on fait réagir la vitamine C avec un excès de diiode. On laisse agir 20 min. On titre l'excès de diiode par le thiosulfate.
- Eléments de sécurité : RAS

### Question à l'oral :

- 1) Justifier l'utilisation de l'empois d'amidon.

L'empois d'amidon permet le suivi colorimétrique du titrage. En effet, le diiode est jaune et sa disparition est peu visible. En présence d'empois d'amidon, il se forme un composé bleu très visible qui permet donc de bien visualiser l'équivalence.

- 2) Justifier que le diiode soit peu soluble en phase aqueuse mais bien plus soluble en solution contenant des ions iodures.

En phase aqueuse, le diiode peut effectuer des interactions de London et Debye avec l'eau. Ce n'est pas très favorable à une dissolution sachant que l'eau effectue avec elle même des interactions hydrogène, de London, Debye et Keesom. Cependant, la formation du complexe  $\text{I}_3^-$  permet d'avoir accès à une entité chargée et donc très soluble grâce notamment à l'interaction ion dipôle avec l'eau.

### Questions :

- 1) Déterminer l'expression de la solubilité du diiode dans une solution d'iodure de potassium en fonction des paramètres thermodynamiques adéquats et de C, la concentration finale en diiode.

On a par définition :

$$s = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$$

De plus :

$$Ks = \frac{[\text{I}_2]}{C^o}$$

$$K^o = \frac{[\text{I}_3^-]C^o}{[\text{I}_2][\text{I}^-]} = \frac{[\text{I}_3^-]C^o}{[\text{I}_2]C}$$

Et donc :

$$s = Ks(1 + K^o[\text{I}^-])$$

- 2) Déterminer la concentration de la solution titrante.

Avant la dilution, on a :

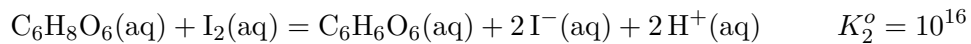
$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{m_{\text{Thio}}}{M_{\text{thio}} V_{\text{Thio}}} = \frac{0,3}{158,11 \times 0,1} = 19,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc après dilution :

$$C_T = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{10} = 1,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3) Déterminer la concentration en vitamine C.

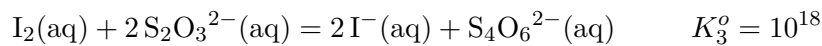
La première réaction à se dérouler est l'oxydation de la vitamine C selon :



On a introduit le diiode en excès et la réaction est quantitative donc il reste à la fin :

$$n_{\text{exces}, \text{I}_2} = n_{o, \text{I}_2} - n_C$$

On titre ensuite le diiode restant par le thiosulfate selon la réaction :



On a donc à l'équivalence :

$$n_{\text{exces}, \text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_T V_E}{2}$$

On mesure  $V_E = 14,5 \text{ mL}$ . On a donc finalement :

$$n_C = n_{o, \text{I}_2} - n_{\text{exces}, \text{I}_2} = n_{o, \text{I}_2} - \frac{C_T V_E}{2} = 11,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Cela représente donc :

$$m_C = n_C M_C = 1,97 \text{ mg}$$

4) Présenter une méthode d'estimation des incertitudes sur la masse de diiode dans l'échantillon analysé par une méthode de type B. Aucune calcul n'est attendu mais les sources d'erreurs et leur méthode de propagation doivent être clairement identifiées.

On rappelle la formule littérale en en comprenant toutes les sources d'erreurs :

$$m_C = C_i V_p M_C - \frac{m_{\text{Thio}} V_i V_E M_C}{2 V_{\text{Thio}} V_f M_{\text{thio}}}$$

On doit donc composer les incertitudes vis-à-vis des soustractions et vis-à-vis des divisions et multiplications. Il y a pour sources d'erreurs ce qui concerne :

- le prélèvement du diiode pour avoir  $n_{o, \text{I}_2}$ , c'est à dire la concentration du diiode dilué ( $C_i$ ) ainsi que le volume prélevé à la pipette ( $V_p$ ).
- la dissolution du thiosulfate, c'est à dire la masse pesée ( $m_{\text{thio}}$ ) et le volume de la solution obtenue ( $V_{\text{thio}}$ )
- la dilution du thiosulfate, c'est à dire le volume prélevé  $V_i$  de solution fille et le volume final  $V_f$  de solution mère
- la quantité de thiosulfate versé, c'est à dire la concentration de la solution titrante (cf item précédent) et le volume équivalent ( $V_E$ ).
- la masse molaire de la vitamine C  $M_C$ , si on considère qu'elle possède une erreur.

Ainsi, il faut une formule de propagation de produit pour obtenir l'incertitude sur le 1er terme de la somme, une deuxième propagation de produit pour obtenir l'incertitude sur la 2e somme

et une formule de propagation de somme pour obtenir l'incertitude finale. Finalement, il ne reste plus qu'à élargir.

5) Dans le cas présent, on se propose d'évaluer les incertitudes par la méthode de Monte-Carlo à partir du script incomplet proposé sur l'ordinateur.

a) Présenter le principe de la méthode de Monte-Carlo et identifier les principales étapes dans le script proposé.

Il s'agit d'une méthode qui permet de déterminer l'incertitude type à partir de l'évaluation de chacune des sources d'erreur. Le script est composé :

- D'une fonction alea qui permet de générer une valeur aléatoire à partir d'une valeur cible et d'un intervalle d'erreur.
- De la liste des sources d'erreur associée à leur intervalle d'erreur.
- D'une boucle sur un grand nombre arbitraire d'itération afin de simuler un grand nombre d'expériences et donc de résultats
- Une analyse des résultats comme par une méthode de type A classique.

b) Compléter le script proposé pour obtenir une incertitude sur la mesure effectuée.

```
import random #Permet l'utilisation de la fonction uniform
from scipy import stats
import numpy as np

# La fonction uniform(a,b) permet de générer un nombre aléatoire entre a et b
def alea(v,deltav):
    return(random.uniform(v-deltav/2,v+deltav/2))

MC = 176.1 # en g/mol
MT = 158.11

#Liste des valeurs dans la formule littérale et de leur erreur:
Ci = 5E-3
DeltaCi = 5E-5 #Estimation avec des cs
Vp = 5E-3
DeltaVp = 0.05E-3 #a la pipette
Vi = 5E-3
DeltaVi = 0.05E-3 #a la pipette
Vf = 50E-3
DeltaVf = 0.05E-3 #a fiole jaugée
mthio = 0.3
Deltamthio = 0.01 #balance à 10-2 g
VE = 14.5E-3
DeltaVE = 0.05E-3 #1/2 graduation de burette
Vthio = 100E-3
DeltaVthio = 0.1E-3
#Soyons gentils, on ne considère pas M_C

#Génération d'une liste de 1000 valeurs de la masse de
vitamine C à partir de valeurs générées aléatoirement
Liste_m = []
for i in range(0,1000):
```

```

Ci_Alea = alea(Ci,DeltaCi)
Vi_Alea = alea(Vi,DeltaVi)
Vp_Alea = alea(Vp,DeltaVp)
Vf_Alea = alea(Vf,DeltaVf)
VE_Alea = alea(VE,DeltaVE)
Vthio_Alea = alea(Vthio,DeltaVthio)
mthio_Alea = alea(mthio,Deltamthio)
Liste_m.append(Ci_Alea*Vp_Alea*MC -
mthio_Alea*VE_Alea*Vi_Alea*MC/(2*MT*Vthio_Alea*Vf_Alea))

#)

```

#Etude statistique de la liste de valeur obtenue  
et détermination de l'incertitude type

Moyenne = np.mean(Liste\_m)

sigma = np.std(Liste\_m) #Ecart type

print("La moyenne est " + str(Moyenne)+" g")

print("L'incertitude élargie est " + str(sigma)+" g")

On obtient alors :

$$u = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

- c) En déduire la validité de la valeur indiquée par le constructeur.

On peut calculer le z-score et conclure :

$$Z - score = \frac{\text{masse mesurée} - \text{masse théorique}}{u} = \frac{2 - 1,98}{3,0 \cdot 10^{-2}} = 0,66$$

La valeur est valide.