**Dosage d’un comprimé de vitamine C**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Activité réalisée en classe de** | **Durée de la séance** | **Documents à disposition** |
| CPGE (PC) et BTS chimiste, seconde année | 3 heures | - Table de potentiels standard  - Il est précisé que l’acide ascorbique s’oxyde avec transformation d’une fonction ènediol en dicétone ceci afin de pouvoir écrire plus facilement la demi-équation électronique.  - Un diagramme potentiel – pH de l’iode limité aux espèces I−, I2 et IO3− tracé pour une concentration totale en élément iode dissous *C* = 0,1 mol.L−1, avec équirépartition de l'élément à la frontière. |

## Objectifs de la séance

### Proposer un protocole de dosage de l’acide ascorbique en fonction du matériel, des produits et des données théoriques mis à disposition, en réinvestissant les notions de chimie des solutions.

### Mettre en place une discussion sur la qualité de leur dosage (étalonnage des solutions, précision, choix de la technique de dosage,…).

## Compétences pouvant donner lieu à une évaluation

|  |  |
| --- | --- |
| **compétences** |  |
|  |  |
| **REA** | Réaliser le dispositif expérimental proposé |
| Respecter les règles de sécurité |
| Maîtriser certains gestes techniques |
| Observer et décrire les phénomènes |
|  |  |
| **ANA** | Proposer un protocole, identifier les paramètres pertinents |
| Définir les conditions d’utilisation des instruments de mesure, réaliser et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole |
| Observer et décrire les phénomènes |
|  |  |
| **VAL** | Extraire des informations des données expérimentales et les exploiter |
| Estimer l’incertitude d’une mesure unique ou d’une série de mesures |
| Analyser l’ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle |
|  |  |
| **COM** | Rendre compte de façon écrite |
| Rendre compte de façon orale |
|  |  |
| **AUTO** | S’impliquer dans un projet |
| Prendre des initiatives, des décisions, anticiper |
| Travailler en autonomie |

Il est essentiel de communiquer cette grille de compétences par avance aux étudiants.

## Déroulement de la séance

**Le sujet proposé aux étudiants**

Il s’agit d’une expérience classique que l’on retrouve, par exemple, dans « des expériences de la famille Réd-Ox » de **Danielle Cachau-Hereillat** chez de Boeck (2007), pp. 302-304. Afin de la transformer en une séance fondée sur la démarche d’investigation, nous avons décidé de n’indiquer aux étudiants que l’objectif recherché : le dosage de l’acide ascorbique dans un comprimé de Vitascorbol® et d’imposer une liste de matériel et de produits mis à la leur disposition. Il s’agit alors de mettre au point un protocole pour vérifier les informations indiquées sur la boite de comprimés.

|  |  |
| --- | --- |
| Enoncé du sujet : comment vérifier que la masse d’acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol® est bien de 500 mg comme indiqué sur la boite ? Vous détaillerez votre démarche, vos résultats. Une discussion sur la précision des résultats est attendue. | photo |

Produits et matériel dont vous disposez :

|  |  |
| --- | --- |
| Produits à disposition | Matériel à disposition |
| solution de thiosulfate de sodium à environ 0,1 mol.L−1,  solution de diiode dans KI (sous forme triiodure) à environ 0,05 mol.L-1,  solution d’iodure de potassium à 10 % (m/V),  solution d’acide chlorhydrique à 50 % (V/V),  flacon d’iodate de potassium solide,  comprimés de Vitascorbol® à 500 mg en vitamine C  thiodène | burette graduée de 25 mL  lot de pipettes jaugées (10, 25, 50 mL)  pipette graduée de 5 mL  lot de fioles jaugées (25, 50, 100 mL)  mortier + pilon  entonnoir  balance de précision au milligramme  pH mètre + électrodes + solutions tampons (4 ; 7)  conductimètre + cellule |

Arrivés dans la salle, les étudiants découvrent le défi proposé. Sur les chariots, le matériel et les produits sont mis à leur disposition. Les groupes de travail (binômes) se forment et le travail commence.

Première phase de la démarche : compte-tenu des produits disponibles et du matériel fourni, comment réaliser le dosage de la vitamine C dans un comprimé ?

Il faut donc trouver un protocole de dosage qui convienne, pour le moment sur le papier. La mise en œuvre d’une réaction d’oxydoréduction s’impose très vite chez tous les groupes compte tenu à la fois des substances disponibles et des données accessibles. En s’aidant des potentiels standard des différents couples redox, de nombreux groupes proposent de faire réagir le diiode avec la vitamine C. À ce stade, certains choisissent cette réaction pour un titrage direct, d’autres préfèrent un titrage indirect en utilisant un excès de diiode qui sera titré par une solution de thiosulfate de sodium. Un groupe souhaite réaliser un suivi pH-métrique parce que la réaction du diiode avec la vitamine C produit des ions oxonium. Enfin, quelques groupes ont proposé de faire le titrage de la vitamine C en utilisant comme titrant l’iodate de potassium selon la réaction :

5 C6H8O6 (aq) + 2 H+ (aq) + 2 IO3− (aq) = 5 C6H6O6 (aq) + 6 H2O (l) + I2 (aq)

Le rôle de l’enseignant dans cette phase de travail est de passer dans les groupes, de mettre en place un questionnement pour que chaque étudiant puisse argumenter son choix de protocole (calcul de constante d’équilibre, espèces colorées ou non en vue d’un titrage colorimétrique, utilisation d’un indicateur coloré…). Le principe n’est pas de leur dire si ce qu’ils proposent est « bien ou non » mais de les écouter et de discuter avec eux sur la pertinence de leurs arguments un peu comme des scientifiques dans un laboratoire de recherche.

La seconde phase consiste à choisir des conditions expérimentales (volumes de prise d’essai, concentration des solutions, réalisation de la solution à doser, etc. C’est à ce stade que les étudiants rencontrent les premières vraies difficultés, différentes selon leur formation initiale. Par exemple, les étudiants de CPGE choisissent de dissoudre le comprimé de Vitascorbol® dans de l’eau déminéralisée mais ne savent ni dans quel volume ni dans quelle verrerie. Une fois cet obstacle franchi, arrive le problème des excipients peu solubles dans l’eau et de la mousse qui peut apparaître au cours de la dissolution et qui gêne la préparation de la solution dans la fiole jaugée. Toujours en CPGE, peu d’étudiants ont pensé à utiliser un bécher pour dissoudre le comprimé dans un peu d’eau déminéralisée, puis filtrer la solution dans une fiole jaugée en lavant plusieurs fois le bécher par des petites portions d’eau déminéralisée. Ensuite il faut choisir le volume de la prise d’essai à titrer en lien avec la concentration du titrant de façon à avoir une chute de burette de l’ordre de 15 mL sur un volume totale de burette de 25 mL. Un petit calcul s’imposait compte tenu des réactions mises en jeu :

C6H8O6 (aq) + I2 (aq) = C6H6O6 (aq)+ 2 H+ (aq) + 2 I− (aq)

puis on titre le diode restant : I2(aq) + 2 S2O32− (aq) = 2 I− (aq) + S4O62− (aq)

Une fois choisis le volume de la prise d’essai et la concentration du titrant, les étudiants sont prêt à réaliser le titrage. Cependant, en CPGE, aucun groupe ne s’est aperçu d’un problème supplémentaire : les solutions de diiode et de thiosulfate ont une concentration indiquée approximative ! Ils ne peuvent donc convenir pour un titrage. Il faut alors les titrer à leur tour… Pour cela, on pourra utiliser un étalon solide : l’iodate de potassium. En BTS, les étudiants ont procédé de manières différentes. Habitués à raisonner sur la validité et la précision de leurs analyses, ils ont dès le départ axé leur méthodologie sur la réalisation d’étalonnages des solutions à partir de la seule espèce dont on peut mesurer une quantité précise : le solide. Ils se sont alors répartis le travail : certains étalonnant (avec dédoublement de chaque manipulation de façon à faire des tests de répétabilité), d’autres choisissant les réactions de titrage, d’autres diluant et faisant des tests rapides, d’autres se spécialisant dans les calculs. Tout est par ailleurs centralisé sur le tableau par les étudiants.

En classe de CPGE les étudiants n’avaient jamais été confrontés à ce problème. Une lecture précise de la liste de matériel et l’observation des différents flacons les a amenés à le découvrir. D’où une nouvelle phase d’investigation : comment déterminer avec précision la concentration des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium ? Certain ont donc pensé utiliser la solution d’iodure de potassium à 10 % (m/V) pensant que « c’était plus précis ». Il a donc fallu leur faire découvrir que seul l’iodate de potassium pouvait convenir étant donné que l’on pouvait peser une masse précise au milligramme près de cette substance. Restait à chercher comment l’impliquer dans un étalonnage des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium. Deux groupes de CPGE ayant trouvé la réponse, ils sont passés au tableau pour exposer leur idée : « *on prépare une solution d’iodate de potassium de concentration parfaitement connue par pesée précise de l’iodate de potassium. On rajoute un volume V de solution d’iodure de façon à être en excès d’iodure par rapport à l’iodate* (les informations approximatives des concentrations les guidant). *On acidifie de façon à provoquer la rétrodismutation. On connaît donc précisément la quantité de diiode qui est en solution. On dose par la solution de thiosulfate de sodium. On peut donc déterminer précisément la concentration de la solution de thiosulfate de sodium. Puis, on dose la solution de diiode fournie avec cette solution de thiosulfate dont on connaît à présent la concentration précise. On a donc à présent des solutions de diiode et de thiosulfate de sodium de concentrations parfaitement connues avec une estimation de l’incertitude compte-tenu de la verrerie utilisée.* » Le même résultat a été obtenu avec les étudiants de BTS, mais plus rapidement, compte-tenu de leur habitude du laboratoire. Une précision a été cependant apportée concernant l’estimation des incertitudes. On ne calcule pas l’incertitude en ne tenant compte que de la verrerie mais en y intégrant aussi le manipulateur ainsi que la méthode de détermination de l’équivalence. En BTS, les étudiants déterminent alors, expérimentalement, un écart-type de répétabilité et/ou de reproductibilité. Ainsi chaque manipulation doit être dédoublée et la concordance des résultats vérifiée.

La dernière phase correspond à la réalisation expérimentale des différents protocoles proposés, l’exploitation des résultats, l’analyse critique (précision, comparaison avec les indications portées sur la boite de comprimé).

**Formalisation des résultats**

Nous avons demandé aux étudiants de faire un compte rendu en une feuille maximum sans apporter plus de précisions. C’est donc ici à l’étudiant de saisir ce qui est important et nécessaire :

### justifier le choix du protocole ;

### expliquer comment ce protocole a été validé ;

### indiquer les relations (mathématiques, chimiques) à établir ou à utiliser ;

### donner les conclusions que l'on peut tirer des résultats obtenus.

## Bilan

L’ensemble des groupes a réussi à trouver un protocole de dosage et le tester dans le temps imparti. L’interprétation des résultats a également été possible et selon les groupes l’erreur relative variait entre 2 et 7 %. En CPGE, les étudiants ont tous réussi à trouver différents facteurs sources d’imprécision en analysant leur pratique expérimentale. Ils ont même fait preuve d’un véritable esprit critique envers leur pratique (ce qui n’est pas toujours le cas lors de séances de TP plus guidées). C’est ainsi que deux groupes ont eu l’honnêteté de reconnaître une valeur aberrante sur la quantité de vitamine C dans un comprimé suite à un mauvais choix de verrerie (utilisation d’une éprouvette graduée pour mesurer le volume de la prise d’essai à la place d’une pipette jaugée, ou bien la réalisation de la solution à doser dans un erlenmeyer) - erreur non observée en BTS- mais aussi un comprimé pas complètement solubilisé, une difficulté à repérer le changement de couleur... En BTS, le problème venait plus de l’aspect calculatoire, comme choisir correctement les excès de tel ou tel réactif, les problèmes de nombres stœchiométriques…

Le groupe qui a envisagé un suivi pH-métrique du titrage direct de la vitamine C par le diiode a bien constaté la diminution du pH au fur et à mesure de l’ajout de diiode et sa stabilisation après l’équivalence. La détermination du volume équivalent est cependant trop imprécise du fait d’une variation de pH trop faible autour de l’équivalence. Néanmoins, un suivi conductimétrique pourrait améliorer la précision : il faudrait tester cette hypothèse…

Ce TP a permis de revoir la notion d’excès (la stœchiométrie de la réaction de rétrodismutation n’est pas à nombres stœchiométriques simples), de ne pas oublier de mettre toujours un excès d’ions iodure pour solubiliser le diiode formé et de nombreuses autres petites astuces de laboratoire.

## Conclusion

### Tout au long de cette séance, les étudiants se sont investis fortement. Ils ont cherché un protocole de dosage, ils ont dû gérer leur temps, faire preuve de rigueur, confronter ce qu’ils avaient prévu avec leur propre réalisation et quelquefois ils ont dû adapter leur protocole initial. Ils ont fait preuve d’esprit critique et d’initiative. Ils ont été obligés de s’approprier le problème afin de pouvoir le résoudre dans la limite des contraintes que nous leur avions imposées.

## *Témoignage d’une autre collègue qui a testé cette activité avec ces élèves*

J'ai proposé à mes élèves le TP d'investigation sur la Vitamine C. Le TP proposé était très proche de celui décrit dans l'article de l’actualité chimique (même énoncé, mêmes annexes). J'ai juste ajouté quelques contraintes supplémentaires (car je disposais de 5h d’activité et non de 3h) comme :

- travaux en groupes de 4 étudiants ;

- deux méthodes de titrage de l'acide ascorbique (colorimétrie + une autre méthode) ;

- deux méthodes différentes pour les étalonnages (colorimétrie + autre) ;

J'ai demandé aux étudiants de réaliser un compte rendu par groupe sous forme de power point. La "contrainte" supplémentaire des deux méthodes de dosage a permis aux élèves d'explorer des pistes que vous suggériez dans l'article : pH-métrie (qui n'est pas exploitable, comme indiqué dans l'article) et conductimétrie (qui par contre, donne des résultats tout à fait cohérent). Finalement, ce TP s'est avéré être très formateur. Les étudiants se sont tous énormément investis pour remplir la mission qui leur était confiée dans le temps imparti et certains m'ont avoué avoir trouvé l'expérience gratifiante. Par contre, ils ont d'un commun accord trouvé l'exercice plus difficile que le précédent que je leur avais proposé du même type (le TP sans aucune solution préparée, décrit aussi dans un numéro de l'actualité chimique), alors qu'ils m'ont beaucoup moins sollicitée...

Nous avons conclu la séance par une présentation rapide en classe, groupe après groupe, du travail effectué afin d'ouvrir la discussion sur les différentes méthodes envisagées, les résultats obtenus, la précision des résultats etc...

Je vous joins le compte rendu d'un groupe d’étudiants (avec ses imprécisions et ses défauts).

*Emilie Ramel*























