

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Les acides dans les boissons.
Aspects qualitatifs et quantitatifs

Janvier 2003

Table des matières

1	L'acidité du vinaigre	3
1.1	Manipulation	3
1.2	Résultats	4
2	Le vin	5
2.1	Acidité du vin	5
2.2	Manipulation	6
2.3	Acidité volatile	7
2.3.1	Dosage du SO_2 libre	8
2.3.2	Dosage du SO_2 total	8
2.4	Additifs autorisés par la loi	9
3	Le lait	9
3.1	Protocole expérimental	10
3.2	Dosage	10
4	L'acidité du Coca-Cola	11
4.1	L'acide phosphorique	11
4.2	Simulation du dosage d'une solution du laboratoire	12
4.3	Le Coca-Cola	14
4.3.1	Décarbonation	14
4.3.2	Acidité non-volatile	15
5	La limonade	16
5.1	Acidité	16
5.2	Dosage expérimental	17
6	L'eau	17
6.1	Raison d'un dosage	17
6.2	Résultats	18
6.3	Titres alcalimétriques	18
7	Indice d'acidité d'une huile	19
7.1	Intérêt	19
7.2	Principe de la détermination	20
7.3	Etalonnage de la solution de KOH titrante	20
7.4	Détermination de l'indice d'acidité	20

Prérequis

Il faudra supposer que les élèves ont abordé la notion de pH, sa mesure (utilisation du pH-mètre), mais aussi le cours sur les réactions acido-basiques (constantes, indicateurs colorés).

Cette leçon étant prétexte à de nombreuses manipulations, les élèves devront être capables de préparer des solutions et de réaliser des dosages (matériel).

Introduction

La plupart des boissons courantes contiennent des espèces acides et des espèces basiques. Ces différentes espèces contribuent à leur qualité, à leur arôme, à leur goût, à leur conservation.

De nombreuses boissons sont acides, qu'elles soient naturelles, comme le vinaigre, le vin, le Perrier ou le jus de citron, ou qu'elles soient artificielles, comme le Coca-Cola ou la limonade. Comparée à l'acidité de l'estomac, cette acidité, même si elle est caractérisée par un pH voisin de 3, reste modeste.

On distingue toujours

- l'acidité volatile, due essentiellement aux dioxydes de carbone ou de soufre
- l'acidité totale, due à toutes les espèces de la boisson étudiée, qui considère tous les H^+ libérables une fois que l'acidité volatile a été décomptée.

Nous allons déterminer la teneur de boissons courantes en ces espèces.

1 L'acidité du vinaigre

L'acide présent dans le vinaigre est principalement l'acide éthanoïque CH_3COOH . Cet acide est formé par l'oxydation enzymatique de l'éthanol d'une boisson alcoolisée (le vin par exemple).

Un vinaigre se caractérise par un degré alcoolique : un vinaigre à 8° contient 8 % en masse d'acide éthanoïque, ce que nous allons vérifier par dosage.

1.1 Manipulation

On prélève $V = 1,0 \text{ mL}$ de vinaigre d'alcool ou de vin blanc que l'on introduit dans un erlenmeyer. Il s'agit d'une solution relativement concentrée en acide éthanoïque.

On ajoute quelques millilitres d'eau (le minimum possible) et quelques gouttes

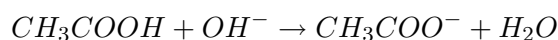
de phénolphthaléine. Cet indicateur vire à $\text{pH} = 8,9$ de l'incolore au rose, ce qui est approprié ici pour un dosage acide faible - base forte.

Le dosage se fera par une solution de soude de concentration $c_o = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le suivi pourra être pH-métrique, de manière à déterminer le pK_a de cet acide (donné à 4,8).

1.2 Résultats

L'équation-bilan de ce dosage s'écrit



Compte-tenu de la concentration de la soude utilisée, la quantité d'ions hydroxyde ajoutée est $0,1.V(\text{soude})$. La courbe obtenue permet de déterminer l'équivalence pour ce dosage, par les méthodes de dérivation ou des tangentes. A la demi-équivalence, le pH atteint la valeur du pK_a du couple $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

Par définition de l'équivalence, à ce moment, nous avons l'égalité

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-) = 0,1.V(\text{soude})_{eq} \quad (1)$$

Il est donc possible de déterminer la concentration en acide éthanoïque du vinaigre,

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1.V(\text{soude})_{eq}}{V(\text{vinaigre})} = 0,1.V(\text{soude})_{eq} \quad (2)$$

en mol.L^{-1} si le volume équivalent est exprimé ici en mL. On détermine ici une concentration de

La masse molaire de l'acide acétique étant de 60 g.mol^{-1} , et sa densité proche de celle de l'eau liquide ($d = 1$), on en déduit la concentration massique

$$c_m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{M(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad (3)$$

Le degré indiqué sur l'étiquette est, par définition, en grammes ou millilitres pour 100 mL de vinaigre.

$$\text{degreindique} = 0,1 \times V(\text{soude})_{eq} \times c(\text{soude}) \times \frac{M(\text{CH}_3\text{COOH})}{V(\text{vinaigre})} \quad (4)$$

2 Le vin

2.1 Acidité du vin

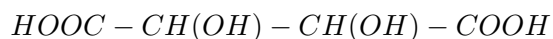
Le vin est une boisson légèrement acide, de pH généralement compris entre 3 et 3,5.

Cette acidité est due à certaines espèces que l'on classe en deux catégories,

- les espèces volatiles, telles que CO_2 ou SO_2 ¹,
- les autres espèces, contribuant à ce qu'on appelle l'acidité totale.

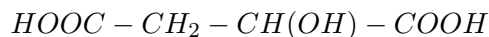
Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles. Par ordre décroissant d'abondance,

- tartrique (2,3-dihydroxybutanedioïque)



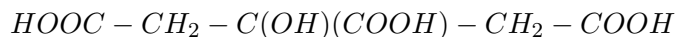
de pKa 3,04 et 4,34

- malique (2-hydroxybutanedioïque)



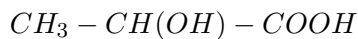
de pKa 3,46 et 5,14

- citrique



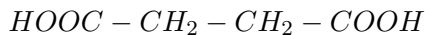
de pKa 3,15 ; 4,71 et 6,41

- lactique (2-hydroxypropanoïque)

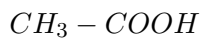


de pKa 3,9

- succinique (butanedioïque)



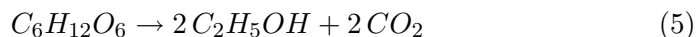
- acétique (éthanoïque)



de pKa 4,8

¹ SO_2 est coudee selon VSEPR, à la différence de CO_2 , ce qui lui confère un certain moment dipolaire, et ainsi une plus grande solubilité dans l'eau (50 fois plus environ)

L'éthanol présent dans le vin résulte de la fermentation *anaérobie* (à l'abri de l'air) de sucres tels que le glucose, selon une équation du type



Le dioxyde de carbone ainsi formé se dissout partiellement dans le vin. Par ailleurs, lors de la vinification, du dioxyde de soufre SO_2 est introduit afin d'améliorer la conservation du vin.

Ces deux espèces, en solution, se comportent comme des acides faibles, qui réagissent avec l'eau selon les bilans



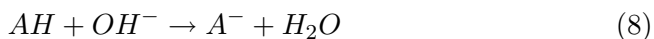
2.2 Manipulation

L'acidité du vin blanc et celle du vin rouge sont comparables. S'il s'agit d'un vin mousseux, on éliminera son acidité volatile en le chauffant quelques minutes à reflux afin d'éliminer les dioxydes de soufre et de carbone dissous ; pour les vins qui ne sont pas mousseux, on ne commet pas d'erreur importante en dosant leur acidité totale sans les avoir fait bouillir.

On place précisément 10 mL de vin dans un bécher (remarquer que la prise d'essai est plus grande que pour le vin-aigre, car l'acidité est moins marquée). Le dosage sera fait par une solution de soude de concentration $c(\text{soude}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient la courbe correspondante, portée en annexe.

Comme on ne connaît pas, à priori, la nature des acides du vin, la courbe de pH aura une nature purement informative. Par ailleurs, pour cette même raison, on regroupera tous les acides du vin sous la formule AH, conscients que certains peuvent être des polyacides. L'équation du dosage s'écrira donc



Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de pH fait tout de même apparaître un saut franc, pour un volume équivalent de 10,4 mL.

On en déduit la quantité d'ions H_{aq}^+ libérable par litre de vin,

$$n = \frac{C(\text{soude}) \times V_{eq}}{V(\text{vin})} = 0,104 \text{ mol} \quad (9)$$

L'acidité totale de ce vin est donc de 104 mmol.L^{-1} .

- En France, cette acidité est souvent exprimée en grammes d'acide sulfurique par litre : par définition, un litre de vin à m grammes de H_2SO_4 nécessite pour son dosage en présence de phénolphthaléine la même quantité de soude qu'un litre de solution de H_2SO_4 préparée par dissociation de m grammes d'acide H_2SO_4 pur.

Pour un litre ici, il faudrait 0,104 mol de soude pour la neutralisation du vin, donc en correspondance avec $\frac{0,104}{2}$ mmol de H_2SO_4 puisque l'acide sulfurique est un diacide fort, de masse molaire $\mathcal{M}(H_2SO_4) = 98 \text{ g.mol}^{-1}$. On en déduit l'acidité de ce vin exprimée en grammes par litre d'acide sulfurique,

$$m = \frac{0,104}{2} \times 98 \approx 5,10 \text{ g.L}^{-1} \quad (10)$$

d'acide sulfurique.

- Pour l'Union Européenne, l'acidité d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique par litre : un litre de vin à N grammes d'acide tartrique nécessite, pour son dosage en présence de phénolphthaléine, la même quantité de soude qu'un litre de solution d'acide tartrique préparée par dissolution de N grammes d'acide tartrique pur.

L'acide tartrique peut être considéré comme un diacide fort, de masse molaire $M(ac. tart.) = 150 \text{ g.mol}^{-1}$.

Pour un litre ici, le calcul est identique au précédent, en substituant les masses molaires des acides références :

$$N = \frac{0,104}{2} \times 150 \approx 7,80 \text{ g.L}^{-1} \quad (11)$$

d'acide tartrique.

En regard des pKa des différents acides présents dans le vin (liste non exhaustive), on peut voir que le vin est un système acido-basique complexe qui agit comme un système tampon puisque son pH (entre 3 et 3,5) est voisin des pKa des principaux acides qui le constituent.

2.3 Acidité volatile

Le dioxyde de soufre contenu dans un vin exempt de CO_2 constitue son acide volatile.

Cet oxyde se présente sous trois formes principales,

- une forme non combinée (10 % du total environ), le SO_2 "libre"
- une forme combinée, mais fragilement accrochée aux sucres, le SO_2 "dépôt"

- une forme fortement combinée à l'éthanal, le SO_2 "lest"

SO_2 est introduit pendant la vinification : son pouvoir nécrosant des membranes de cellules végétales permet la libération de certaines substances présentes dans le raisin (anthocyanes, polyphénols). Dans le cas des vins blancs, la teneur en SO_2 doit être de l'ordre de 30 mg.L^{-1} , prévenant ainsi toute action oxydante de l'air introduit qui nuirait aux qualités gustatives du vin. Dans le cas des vins rouges, SO_2 ne doit pas être trop présent à cause de son pouvoir décolorant.

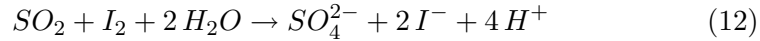
2.3.1 Dosage du SO_2 libre

Ce dosage s'effectuera par iodométrie. On agit sur 25 mL de vin blanc ; l'indicateur coloré est le thiodène (une pointe de spatule) et on se place en milieu acide (2 mL d'acide H_2SO_4 9M) car certaines substances organiques oxydables (tanins) par le diode ne le sont pas en milieu acide.

On dose par une solution de diiode $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, très peu concentrée car le dioxyde libre est en concentration très faible.

La réaction, très lente, du dioxyde combiné provoque la décoloration de l'association thiodène-diiode et empêche sa persistance.

Le couple oxydant-réducteur mis en jeu ici sont I_2/I^- et SO_4^{2-}/SO_2 , dans le bilan



On remarque que chaque mole de diiode consommée correspond à une mole de SO_2 oxydé. Compte-tenu de cette stoechiométrie, la concentration de dioxyde est donnée par

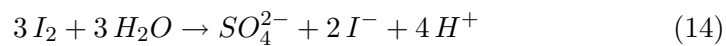
$$c = \frac{c(I_2) \times V(I_2)_{eq}}{V(SO_2)} \quad (13)$$

2.3.2 Dosage du SO_2 total

On travaille ici sur la même quantité de vin blanc ($V(vin) = 25 \text{ mL}$).

Préalablement, avant le dosage par le diiode sous thiodène, on ajoute 50 mL de soude à 1 mol.L^{-1} et on agite pendant 5 min : en milieu basique, la combinaison bisulfite (SO_2 - aldéhyde) est détruite, tout comme la plupart des composés d'addition du carbonyle (imine, acétal ...)

On refroidit par de la glace afin de neutraliser "athermiquement" le milieu par ajout de 10 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à 9 mol.L^{-1} , car en milieu basique, le diiode n'est pas stable : il se dismute selon l'équation

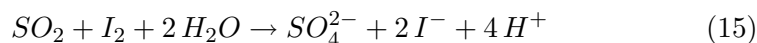


Les ions iodure et iodate étant incolores, le dosage ne pourrait avoir lieu.

On vérifiera la non-basicité du pH par papier-pH.

On ajoute alors une pointe de spatule de thiodène, et on dose par une solution oxydante de diiode à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-12}$. On s'arrête lorsque la coloration persiste.

L'équation-bilan du dosage reste la même,



et la stoechiométrie indique que

$$c(SO_2) = \frac{V(I_2)_{eq} \times c(I_2)}{V(vin)} \quad (16)$$

2.4 Additifs autorisés par la loi

Le vin est un produit très réglementé. Lors de la vinification, et jusqu'à sa mise en bouteille, seuls quelques additifs peuvent être introduits ; en ce qui concerne les additifs acido-basiques, il s'agit

- de l'acide tartrique $C_4H_6O_6$ permettant d'abaisser le pH
- du carbonate de calcium $CaCO_3$ et de l'hydrogénocarbonate de potassium $KHCO_3$ permettant de l'augmenter

On peut également ajouter l'acide SO_2 , mais ce dernier est ajouté pour d'autres raisons que pour modifier le pH.

Ce sont les seuls produits autorisés car ils existent déjà naturellement dans le vin :

- l'acide tartrique est un des acides du raisin
- l'ion potassium est le cation métallique le plus abondant dans le raisin (2 g par kg de pulpe environ) et l'ion calcium le deuxième plus abondant (0,2 g par kg de pulpe)
- les ions carbonate et hydrogénocarbonate se forment abondamment lors de la fermentation

3 Le lait

La composition chimique de cet aliment est très complexe et varie d'une espèce mammifère à l'autre. Elle montre que de nombreuses espèces sont responsables de l'acidité *naturelle* du lait.

Un lait frais a un pH voisin de 6,7. Il ne contient pas d'acide lactique. En

²Moins diluée cette fois car on dose SO_2 libre puis celui qui était sous forme combinée.

présence de bactéries lactiques, une partie du lactose $C_{12}H_{22}O_{11}$ est dégradée entre autres en acide lactique, un acide faible de $pK_a = 3,90$, augmentant ainsi l'acidité du lait : on parle d'acidité *développée*.

L'expérience quotidienne montre qu'un lait trop acide *caille* lorsqu'il est chauffé (mise à profit lors de la fabrication de fromages), et qu'un lait acide se conserve mal (il *tourne* vite).

L'acidité d'un lait renseigne donc sur sa fraîcheur. Nous allons déterminer l'acidité totale du lait par dosage, selon un protocole proche de celui utilisé par l'Association Française de NORmalisation.

3.1 Protocole expérimental

Dans deux erlenmeyers, on place deux solutions identiques constituées de 20,0 mL de lait et d'environ 100 mL d'eau distillée.

On ajoute environ 10 gouttes de phénolphtaléine à ces deux solutions. L'une servira de témoin.

On dose l'une des deux par une solution de soude de concentration connue, soit $c(\text{soude}) = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, jusqu'au virage rose permanent.

Le dosage peut être reconduit pour plus de précision.

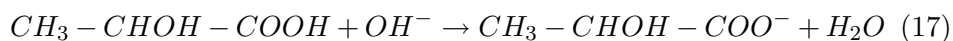
Le volume équivalent alors obtenu est de $V(\text{soude})_{eq} = 3,0 \text{ mL}$.

Selon AFNOR, Association Française de NORmalisation

Dans un bécher, on introduit 10,0 mL de lait. On ajoute 0,1 mL de solution de phénolphtaléine dans l'éthanol. On titre à l'aide d'une solution de soude 0,05 M jusqu'au virage rose, facilement observable à côté d'un témoin. Après le virage, la teinte rose disparaît progressivement ; on considèrera que le virage est atteint lorsque la coloration tient une dizaine de secondes.

3.2 Dosage

La réaction qui se produit lors du dosage proposé est la suivante :



La détermination du volume équivalent permet de déterminer la concentration molaire de ce lait en acide lactique : à l'équivalence,

$$n(OH^-)_{eq} = n(acide)_{dose} \quad (18)$$

On exprime conventionnellement l'acidité d'un lait en degrés Dornic : un lait contenant 0,1 g d'acide lactique par litre de lait a une acidité de $1^\circ D$.

La masse d'acide contenu dans les 20 mL de lait étudiés peut s'écrire

$$m = n(acide)_{dose} \times M(acide) = n(OH^-)_{eq} \times M(acide) \quad (19)$$

soit

$$m = c(soude) \times V(soude)_{eq} \times M(acide) = 0,100 \times 3.10^{-3} \times 90 = 2,7.10^{-2} \text{ g} \quad (20)$$

Pour un litre de ce lait, on obtient donc

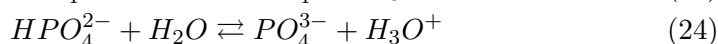
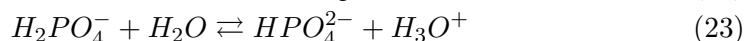
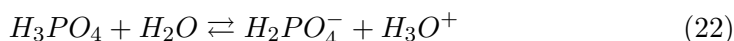
$$m_o = 50 \times m = 1,35 \text{ g} \quad (21)$$

Le lait étudié a par conséquent une acidité de $13,5^\circ D$. On considère habituellement qu'un lait est frais si son acidité est inférieure à $18^\circ D$; l'expérience montre que l'acidité d'un lait laissé plusieurs jours à l'air libre augmente vite, et qu'au-delà de $40^\circ D$, ce lait caille par simple chauffage.

4 L'acidité du Coca-Cola

4.1 L'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide : dans l'eau, il est susceptible de libérer trois protons H^+ selon les trois équations



Chaque réaction est caractérisée par sa constante d'acidité. En posant H_3A pour représenter H_3PO_4 , on écrira

$$Ka_1 = \frac{[H_2A^-][H_3O^+]}{[H_3A]}$$

$$Ka_2 = \frac{[HA^{2-}][H_3O^+]}{[H_2A^-]}$$

$$Ka_3 = \frac{[A^{3-}][H_3O^+]}{[HA^{2-}]}$$

Les tables donnent les pKa suivants, à $25^\circ C$,

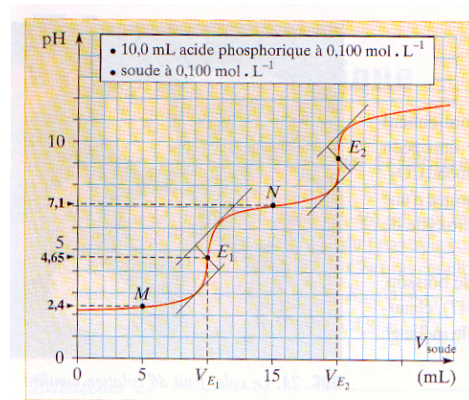
- $pKa_1 = 2,15$
- $pKa_2 = 7,20$
- $pKa_3 = 12,38$

On obtient le diagramme de prédominance suivant :

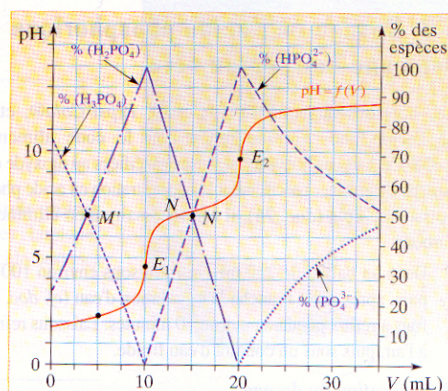


4.2 Simulation du dosage d'une solution du laboratoire

On se propose de doser 10 mL d'une solution d'acide phosphorique à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (additionnée de 20 mL d'eau) par une solution de soude de même concentration, en suivant le dosage par pH-métrie. Cette expérience peut être modélisée informatiquement grâce au logiciel SIMULTIT. Analysons la courbe $\text{pH} = f(V)$ obtenue (cf. annexe).



DOC. 20. Courbe $\text{pH} = f(V)$ pour le dosage de l'acide phosphorique par la soude.



DOC. 21. Simulation du dosage de l'acide phosphorique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude. Pour $V = V_{E1}/2$, $\text{pH} \neq \text{p}K_{A1}$.

Le graphe présente deux sauts de pH, pour les volumes $V_{eq1} = 10,0 \text{ mL}$ et $V_{eq2} = 20,0 \text{ mL}$. On constate immédiatement que le second est le double du premier.

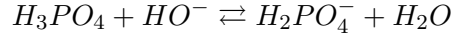
* La solution contient initialement $n_p = 0,100 \times 10 \cdot 10^{-3} = 1 \text{ mmol}$ d'acide phosphorique.

- * Au premier saut de pH, on a versé la quantité de soude

$$n_1 = 0,100 \times 10.10^{-3} = n_o$$

On se trouve bien à la première équivalence du dosage.

- * Lorsque le volume est compris entre 0 et 10 mL, il se produit la seule réaction

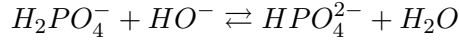


de constante

$$Kr_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4][HO^-][H_3O^+]} = \frac{Ka_1}{Ke}$$

valant $8,0.10^{12}$: cette réaction est tout à fait quantitative, la première acidité de H_3PO_4 est relativement forte.

- * Au second saut de pH, on a versé la quantité $2.n_o$ de soude, on se situe à la deuxième équivalence.
- * Pour $10 < V < 20 \text{ mL}$, il se produit la réaction



de constante

$$Kr_2 = \frac{Ka_2}{Ke} = 6,3.10^6$$

- * Au point N de la courbe, tel que $V_N = \frac{V_{eq1} + V_{eq2}}{2}$, en regardant le diagramme des espèces en prédominance, on voit que

$$[H_2PO_4^-]_N = [HPO_4^{2-}]_N$$

ce qui permet d'écrire que

$$pH_N = pKa_2 = 7,1$$

- * De la même façon, à $V = V_{eq1}$, les graphes $[H_3PO_4]$ et $[HPO_4^{2-}]$ se coupent. Formons le produit

$$Ka_1 \times Ka_2 = \frac{[H_3O^+]^2 [HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} \quad (25)$$

qui, à la première équivalence, devient donc

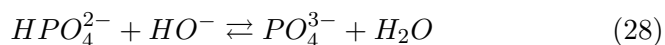
$$Ka_1 \times Ka_2 = [H_3O^+]^2 \quad (26)$$

d'où l'on tire

$$pH_{eq1} = \frac{(pKa_1 + pKa_2)}{2} = 4,65 \quad (27)$$

ce qui permet de vérifier la valeur de $pKa_1 = 2,2$.

- * Il n'y a pas de troisième saut de pH, car pour $V > V_{eq2}$, il se produit la réaction

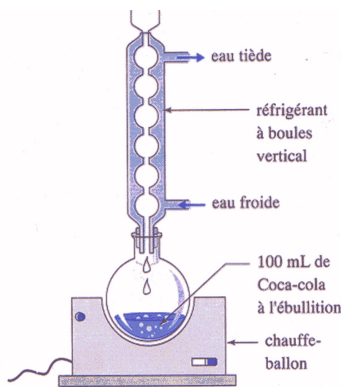


qui n'est pas quantitative : $Kr_3 = \frac{K_{a3}}{K_e} = 40$. Cette troisième acidité est très faible.

4.3 Le Coca-Cola

4.3.1 Décarbonation

Pour les boissons gazeuses en général, la quantité de CO_2 dissoute est importante, et doit être éliminée par chauffage à reflux. Le reflux est indispensable afin de ne pas perdre de solvant. Cette opération porte le nom de *décarbonation*.



Décarboner une boisson gazeuse en n'éliminant que CO_2 requiert quelques précautions expérimentales. On se sert de la propriété que les gaz dissous sont toujours moins solubles à chaud qu'à froid :

$T(Celsius)$	0	20	30	40	60
$g\ de\ CO_2\ par\ L\ d'eau$	3,35	1,69	1,26	0,97	0,57
$mmol\ par\ kg$	76	38	28	22	13

Afin que le chauffage n'entraîne pas de perte de solvant, on dispose un condenseur au-dessus du ballon.

4.3.2 Acidité non-volatile

L'acide phosphorique H_3PO_4 est l'acide principalement responsable de l'acidité du Coca. Le dosage de cette boisson par une base (soude) donne donc la "belle" courbe de dosage caractéristique de ce **polyacide**.

Le Coca "normal" est constitué d'eau gazéifié, de sucre, de caramel, d'acidifiant E338 (acide phosphorique), d'extraits végétaux, de caféine. Le Coca light comporte les mêmes ingrédients, sans sucres, mais avec en plus de l'acide citrique, du benzoate de sodium et de l'aspartame. Ces trois dernières espèces possédant des fonctions acido-basiques, le dosage direct précédent n'est pas approprié.

Le dosage s'effectue ici à l'aide d'une solution de soude titrant $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire pas trop concentrée, car la teneur en acide H_3PO_4 dans les boissons est limitée par la loi. On dose un volume de 10,0 mL de Coca bouilli (décarboniqué, avec 20 mL d'eau) en suivant par pH-métrie.

Le graphe correspondant à $\text{pH} = f(V)$ est donné en annexe.

Le premier saut de pH, vers $V = 5 \text{ mL}$, correspond à l'acide phosphorique seul, car il n'y a pas d'autre acide aussi fort.

Par contre, le deuxième saut, vers $V = 13 \text{ mL}$, correspond à la fois à la deuxième acidité de H_3PO_4 , au CO_2 ($\text{pK}_a = 6,4$) et éventuellement à l'acidité de composés organiques présents dans les extraits végétaux, la formulation de ces derniers étant gardée secrète. Cette deuxième neutralisation nécessite donc un plus grand volume que la première, et serait exactement identique à la première si l'acide phosphorique était le seul acide en solution. Notons que si le Coca n'a pas été correctement décarboniqué, les volumes équivalents sont éventuellement différents : en effet, une grande quantité de dioxyde de carbone pourrait être dosée avec la deuxième acidité de l'acide phosphorique.

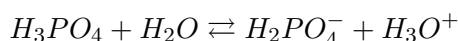
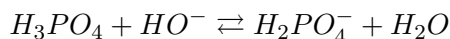
La loi limite l'utilisation de l'acide phosphorique dans les boissons à $0,6 \text{ g.L}^{-1}$. Notre Coca a une concentration massique de

$$5.10^{-3} \times 98 = 0,49 \text{ g.L}^{-1}$$

et est par conséquent conforme.

Le graphe met en évidence

- que pour $V = \frac{V_{eq1}}{2}$, le pH ne vaut pas pK_{a1} : en effet, le milieu réactionnel est avant la première équivalence siège des deux réactions



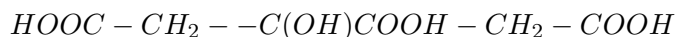
où la seconde n'est pas négligeable. Aussi n'existe-t-il pas de relation simple entre le pH de la solution et le volume de soude versé.

- qu'il n'y a pas de troisième saut de pH. Cela provient du fait que la constante de réaction de dosage de la troisième acidité est trop faible (réaction non quantitative).
- que les volumes équivalents ne sont pas liés par la relation $V_{eq2} = 2 V_{eq1}$ mais ici $V_{eq2} > V_{eq1}$. Ceci peut s'expliquer par le fait que la soude utilisée puisse être légèrement carbonatée, ou que la boisson n'a pas été totalement dégazée.

5 La limonade

5.1 Acidité

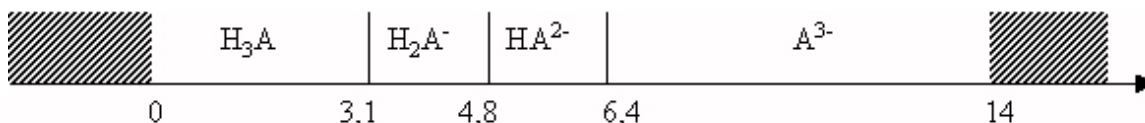
Cette boisson sucrée aux extraits de citron doit son acidité essentiellement à l'acide citrique (identifié sous la nomenclature E330) ou acide 3-carboxy-3-hydroxy-pentanedioïque



Ce triacide peu toxique est caractérisé par les pKa suivants :

- $pK_{a1} = 3,15$
- $pK_{a2} = 4,71$
- $pK_{a3} = 6,41$

D'où le diagramme de prédominance suivant :



Le faible écart entre ces constantes permet de prédire que le dosage de l'acide par une base forte ne distinguera pas les trois acidités. On le vérifie très bien expérimentalement.

5.2 Dosage expérimental

Pour cela, on dose 10,0 mL de limonade bouillie par de la soude à 0,10 mol.L⁻¹ sous suivi pH-métrique.

Le volume équivalent est

$$V_{eq} = 6,50 \text{ mL}$$

de soude. On en déduit la concentration de la limonade en acide citrique,

$$c(ac. citrique) = \frac{1}{3} \times \frac{C_{soude} \times V_{eq}}{V(limonade)} = \frac{0,1 \times 6,50}{3 \times 10} = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad (29)$$

et connaissant la masse molaire de cet acide, $\mathcal{M}(C_6H_8O_7) = 192 \text{ g.mol}^{-1}$, on en déduit la teneur en acide citrique, à hauteur de

$$c_m(ac. citrique) \times \mathcal{M}(ac. citrique) = 2,17 \cdot 10^{-2} \times 192 = 4,1 \text{ g}$$

par litre de limonade.

Notons au passage - ce qu'on ne démontrera pas - qu'on retrouve les valeurs des pKa de ce triacide aux volumes $V = \frac{V_{eq}}{6}$, $V = \frac{V_{eq}}{2}$ et $V = \frac{5.V_{eq}}{6}$.

6 L'eau

6.1 Raison d'un dosage

Une étiquette d'eau minérale donne la composition suivante :

*1L d'Arvie couvre 20% des Apports Journaliers Recommandés en calcium et 30% en magnésium.

Composition caractéristique en mg/l :					
Magnésium	92	Nitrates	0	Silice	77
Potassium	130	Sulfates	31	Fluor	0,9
Calcium	170	Chlorures	387	Résidu sec à 180°C : 2520 mg/l. pH=6,3	
Sodium	650	Bicarbonates	2195		

La teneur en ions hydrogénocarbonate, également appelés ions bicarbonate, HCO_3^- , est variable d'une eau minérale à l'autre, mais n'est jamais nulle. Cet ion est un composé amphotère appartenant aux couples

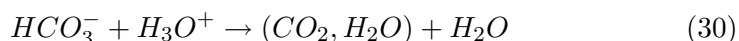
- $CO_2, H_2O / HCO_3^-$: pKa = 6,4
- HCO_3^- / CO_3^{2-} : pKa = 10,3

Il est possible de doser ces ions dans une eau minérale par pH-métrie à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue. Nous prendrons ici, à l'aide d'une burette, HCl à la concentration $c = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage sera mené sur un échantillon de $V = 50,0 \text{ mL}$ d'eau minérale.



6.2 Résultats

On peut vérifier tout d'abord qu'à l'aide d'un étalonnage correct de la sonde à pH, le pH initial mesuré correspond à l'indication de l'étiquette. Le dosage utilise le caractère basique des ions bicarbonate. La réaction de dosage est alors la suivante :



La constante de cet équilibre n'est autre que

$$\frac{1}{K_a} = 10^{6,4}$$

On note que cette réaction est donc visiblement bien adaptée à un dosage car elle est tout à fait quantitative.

À l'équivalence, l'égalité des quantités de matière des réactifs bicarbonate et oxonium conduit à l'équation

$$c(\text{HCO}_3^-) V(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCl}) V_{eq} \quad (31)$$

d'où l'on déduit la concentration molaire de l'eau en ions bicarbonate. La masse molaire de ces derniers étant de $\mathcal{M} = 61 \text{ g.mol}^{-1}$, on aboutit à la concentration massique

$$c_m(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{\mathcal{M}(\text{HCO}_3^-)} \quad (32)$$

que l'on peut comparer à celle indiquée sur l'étiquette.

6.3 Titres alcalimétriques

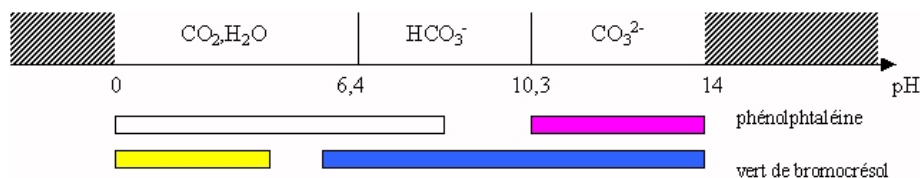
Le titre alcalimétrique d'une solution, noté TA, est égal au volume en millilitres de solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour titrer 100 mL de cette solution en présence de phénolphtaléine.

Zones de virage de la phénolphtaléine : incolore 8,2 - 10 rose

Le titre alcalimétrique complet (TAC) est égal au volume en millilitres d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour titrer 100 mL de cette solution en présence de vert de bromocrésol.

Zone de virage du vert de bromocrésol : jaune 3,8 - 5,4 bleu

L'échelle de pH suivante, où est représenté le diagramme de prédominance des espèces couplées mises en jeu, renseigne sur les colorations obtenues.



Il est donc possible de déterminer le TA puis le TAC de l'eau minérale étudiée. Nous allons essayer de le déterminer pour deux eaux, Hépar et un eau gazeuse.

7 Indice d'acidité d'une huile

7.1 Intérêt

Les corps gras sont essentiellement constitués de triglycérides, qui sont des triesters d'acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée linéaire) et de glycérol (propan-1,2,3-triol).

L'huile d'olive, par exemple, est constituée principalement d'oléine, un triglycéride de l'acide oléique $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

Au cours du temps, un triglycéride s'hydrolyse lentement pour donner du glycérol et les acides gras correspondants : un corps gras contient donc systématiquement une quantité plus ou moins importante d'acide libre.

Pour qu'une huile soit consommable, sa teneur massique en acide libre - considéré conventionnellement comme uniquement composé d'acide oléique - ne doit pas dépasser 1 %. L'indice d'acidité permet d'évaluer cette teneur : il est égal à la masse d'hydroxyde de potassium ou potasse, KOH, exprimée en milligrammes, nécessaire pour doser l'acide libre contenu dans 1,00 g de corps gras.

7.2 Principe de la détermination

On dose les acides libres présents dans un corps gras par une solution de potasse de concentration connue en présence d'un indicateur coloré adapté. Les corps gras étant insolubles dans l'eau, on utilise une solution de potasse alcoolique, KOH dans l'éthanol.

7.3 Etalonnage de la solution de KOH titrante

On prépare une solution de potasse S_o en dissolvant 0,70 g d'hydroxyde de potassium dans de l'éthanol à 95 % de manière à obtenir 1,000 L de solution. Etant donné qu'au contact de l'air KOH peut s'hydrater ou réagir avec le dioxyde de carbone, il faut préalablement doser 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par S_o en présence de phénolphthaléine. Ce dosage pourra être fait en deux étapes, rapide puis fine, pour davantage de précision.

7.4 Détermination de l'indice d'acidité

On introduit dans un erlenmeyer 8,0 mL d'huile dont on déterminera la masse. On ajoute ensuite 25 mL d'éthanol à 95 % et 25 mL d'éther éthylique (éthoxyéthane, $C_2H_5 - O - C_2H_5$). On ajoute l'indicateur coloré, puis on dose à l'aide de S_o .

L'éther pouvant contenir des traces d'acide sulfurique, il faut déterminer la quantité d'acide initialement présente dans un mélange éthanol-éther éthylique : dans un erlenmeyer, on place 25 mL d'éthanol et 25 mL d'éther éthylique que l'on dose par S_o en présence de phénolphthaléine.

Conclusion

En fait, nous venons d'aborder ce qu'on pourrait appeler de la "chimie de tous les jours". L'acidité d'un aliment peut se trouver liée à sa fraîcheur, comme le lait ou l'huile, mais de manière encore plus générale, et plus simplement, elle est liée à son goût. C'est l'acidité des sodas qui plaît, ce qu'on retrouve dans les bonbons dont raffolent les enfants.

La chimie alimentaire regroupe des domaines beaucoup plus vastes que celui présenté ici, de manière assez scolaire, somme toute. Il s'agit par

exemple des contrôles de qualité, de l'esthétisme (colorants) ou de la saveur (arômes) des aliments. Nous verrons dans les leçons qui vont suivre celle-ci quelques aspects plus précis de cette science à part entière.