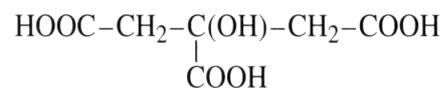


Corrigé TP 10bis : Dosage de l'acide citrique dans une limonade

1. l'acide citrique :

La limonade est une boisson gazeuse contenant du dioxyde de carbone, du sucre, de l'arôme naturel de citron et un acidifiant (l'acide citrique) qui est désigné dans le code alimentaire européen par E330.

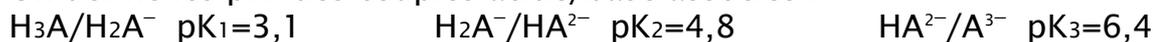
L'acide citrique est un triacide de formule semi-développée :



C'est un solide blanc que l'on peut extraire du jus de citron.

On le notera dans la suite H_3A . Sa masse molaire est $M=192\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On donne les pK_A des couples acide/base associés :



ainsi que pour le couple $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ $\text{pK}_A=6,3$

- Qu'est-ce qu'un dosage par titrage ? (2 mots à définir)

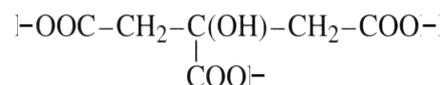
Un dosage permet de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution

Lors d'un titrage, on fait réagir l'espèce à titrer A avec une espèce titrante B que l'on rajoute petit à petit, jusqu'à atteindre l'équivalence (définie plus loin).

- Qu'est-ce qu'un triacide ?

C'est une espèce chimique susceptible de libérer 3 protons H^+ .

- Donne la formule semi-développée de l'ion citrate A^{3-} :



Par analogie avec le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$

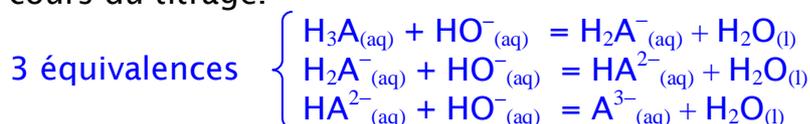
- Place sur un axe gradué en unités de pH les domaines de prédominance des espèces A^{3-} , HA^{2-} , H_2A^- et H_3A .



2. Titration pHmétrique d'une solution d'acide citrique :

Tu vas effectuer le titrage de $V_A=10,0\text{mL}$ d'une solution d'acide citrique H_3A de concentration en soluté apporté $c_A=0,050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution de soude (ou hydroxyde de sodium) de concentration $c_B=0,10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Combien d'équivalences devrait-on observer lors de ce titrage ? Justifie ta réponse en écrivant les équations des réactions chimiques successives qui se produisent au cours du titrage.



- Comment est définie la première équivalence acido-basique ?

A la première équivalence, les réactifs $\text{H}_3\text{A}_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ ont été apportés en proportions stœchiométriques.

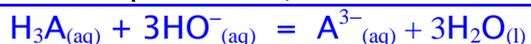
$$\text{à la première équivalence } \frac{n(\text{H}_3\text{A})_{\text{à doser}}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{apporté}}}{1} \quad \text{soit } V_A \cdot c_A = V_B \cdot c_B$$

- Pour quel volume de solution de soude ajouté devrait-elle se produire ?

$V_A \cdot c_A = V_B \cdot c_B$ avec $V_A=10,0 \cdot 10^{-3}\text{L}$ $c_A=0,050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_B=0,10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donc $V_B = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{L}$

Remarque: Les valeurs des pK_1 pK_2 pK_3 étant voisines, les deux premières équivalences ne sont pas visibles lors du titrage de l'acide citrique.

- Ecris l'équation bilan du titrage à la troisième équivalence, les réactifs étant donc l'acide citrique H_3A et l'ion hydroxyde .

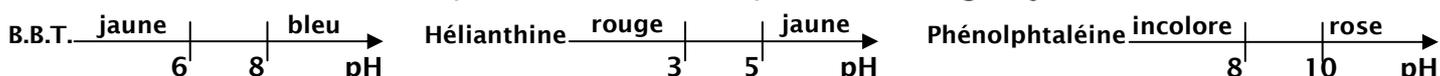


Pour quel volume de solution de soude ajouté devrait-elle se produire ?
(Réfléchis 3 fois avant de répondre et justifie ta réponse)

A la troisième équivalence, les réactifs $H_3A_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ ont été apportés en proportions stœchiométriques.

$$\frac{n(H_3A)_{\text{à doser}}}{1} = \frac{n(HO^-)_{\text{apporté}}}{3} \quad \text{soit} \quad 3 \times V_A \cdot C_A = V_B \cdot C_B \Rightarrow V_B = 15,0 \cdot 10^{-3} L$$

- Détermine par la méthode des tangentes le point d'équivalence sur cette courbe. Quelles sont ses coordonnées ? $V_{\text{Beq}} = 16,3 \text{ mL}$ $pH_{\text{eq}} = 8,6$ (par exemple)
- De quelle équivalence s'agit-il ? justifie ta réponse.
 $V_{\text{Beq}} = 16,3 \text{ mL}$ est voisin de la valeur théorique établie ci-dessus pour la 3^{ème} équivalence (15,0 mL)
- Quel indicateur coloré te paraît le mieux adapté à ce dosage ? justifie.



La phénolphtaléine car le pH à l'équivalence doit se trouver dans la zone de virage de l'indicateur coloré.

3. Dosage de l'acide citrique dans une limonade :

- Mesure le pH de la limonade et justifie la présence de bulles de dioxyde de carbone (sachant que ce gaz est peu soluble dans l'eau) à partir du diagramme de prédominance du couple $CO_2, H_2O / HCO_3^-$.

pH = 2,9 donc l'espèce prédominante est CO_2, H_2O

Le CO_2 étant peu soluble dans l'eau, il sort de la solution.



- Le dosage par titrage de l'acide citrique nécessite d'éliminer au préalable le dioxyde de carbone présent dans la limonade... Pourquoi ? (deux raisons à donner)
Avez-vous déjà essayé de pipeter une solution dans laquelle des bulles se forment en permanence ?
D'autre part le CO_2 est un acide en solution aqueuse, donc il réagirait lui aussi avec les ions HO^- apportés par la solution titrante: la réaction de titrage ne serait plus spécifique!

- Quelle est la méthode utilisée pour cela ? donne le nom du dispositif utilisé et décris le principe de la méthode.

Chauffage à reflux : la réaction qui génère CO_2 se trouve accélérée à température élevée (température du milieu réactionnel = facteur cinétique). Le CO_2 traverse le condenseur et s'échappe dans l'air, tandis que les vapeurs d'eau se condensent et retombent dans le ballon.

- Effectue le titrage colorimétrique de l'acide citrique à partir de $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de limonade décarbonisée à l'aide de la solution de soude $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de solution de soude ajouté à l'équivalence est :

$$V_{B(\text{eq})} = 14,7 \text{ mL}$$

- Calcule la masse d'acide citrique dissout dans un litre de limonade.
A la troisième équivalence, les réactifs $H_3A_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ ont été apportés en proportions stœchiométriques. $V_A \cdot C_A = V_B \cdot C_B / 3 \Rightarrow C_A = 14,7 \cdot 10^{-3} \times 2,00 \cdot 10^{-2} / 3 \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 9,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration massique est donc : $C_m = C_A \times M = 9,80 \cdot 10^{-3} \times 192 = 188 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$
soit 188 mg d'acide citrique dans 1 litre de limonade.