

TP – Dosages des ions hydrogénocarbonate d'une eau minérale et de la vitamine C d'un citron

Objectifs :

- 1) Vérifier la concentration en ions hydrogénocarbonate de l'eau de Vichy Saint-Yorre
- 2) Déterminer la masse de vitamine C contenue dans un citron

I. Les ions hydrogénocarbonates dans une eau de boisson.

L'action du bicarbonate s'oppose à l'accumulation d'acide dans l'organisme, et notamment d'acide lactique dans les muscles en favorisant l'élimination des ions H^+ responsables des crampes et de la fatigue musculaire. En fonction des études, l'effet paraît particulièrement intéressant pour les épreuves intenses répétées et de courte durée (de 2 à 7 min). Une étude de l'Université de Loughborough au Royaume Uni ¹ a mis en évidence un effet positif significatif sur les résultats de l'épreuve de 200 m nage libre. L'intérêt du bicarbonate est également mentionné par de nombreux sites et blogs de cyclisme.

L'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-), ou bicarbonate, peut se comporter comme un acide ou comme une base. Il s'agit donc d'une espèce amphotère

Question 1 : Ecrire les deux réactions correspondantes en milieu aqueux. Quelle est l'espèce la plus acide ? La plus basique ?

Le diagramme de distribution des différentes espèces chimiques constituant les couples acide/base est présenté ci-dessous.

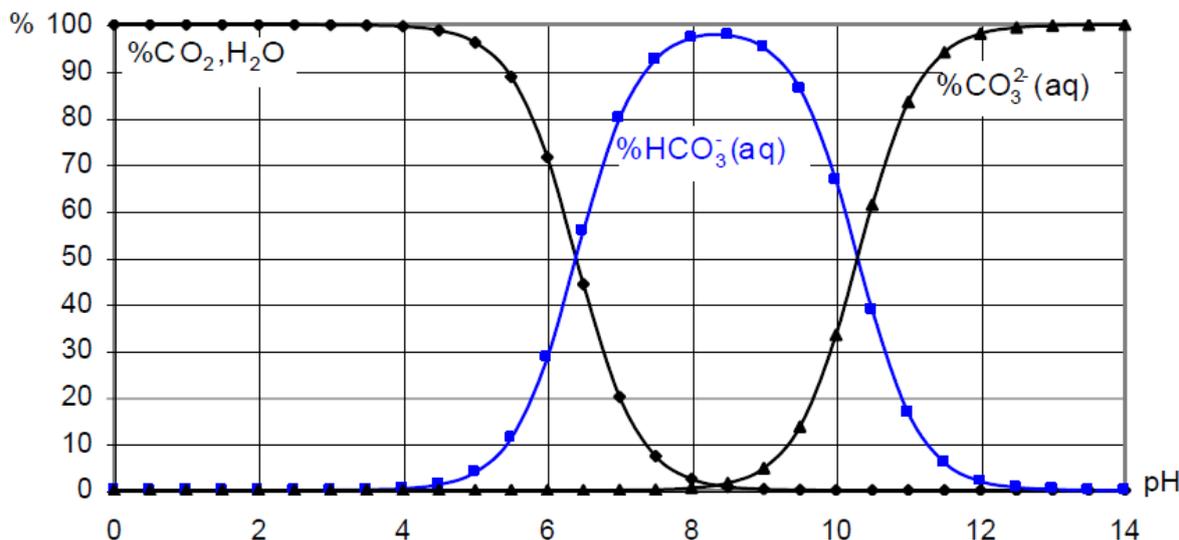


Figure 1 : Diagramme de distribution des espèces carbonatées

Question 2 : Ecrire l'expression littérale des constantes d'acidité (K_a) des deux couples acido-basiques. Déterminer graphiquement les valeurs des pK_a de ces couples. Justifier votre choix.

¹ Lindh AM, Peyrebrune MC, Ingham SA, Bailey DM, Folland JP, Int J Sports Med. 2008 Jun;29(6):519-23.

On se propose de doser une prise d'essai E_1 d'ions bicarbonates de concentration $[\text{HCO}_3^-]$ par de l'acide chlorhydrique, de concentration connue $[\text{HCl}]$. Le volume à l'équivalence est noté V_{e1} .

Question 3 : Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage.

Question 4 : Ecrire les relations entre les nombres de mole à l'équivalence. En déduire l'expression littérale de la concentration en bicarbonate.

Question 5 : Le volume équivalent sera détecté à l'aide d'un indicateur coloré. En vous aidant de la figure 1 et du tableau 1 ci-dessous, choisir l'indicateur approprié à ce dosage. Justifier votre choix.

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Héliantine	Rouge	3.1-4.4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4.2-6.2	Jaune
Phénolphthaléine	incolore	8.2-10	Violet

Tableau 1 : Zones de virage de quelques indicateurs colorés.

Mode opératoire

- Dégazer environ 70 ml d'eau de Vichy Saint-Yorre avec une ampoule à décanter.
- Rincer la burette avec la solution titrante d'acide chlorhydrique de concentration $[\text{HCl}] = 0.100 \text{ mol.l}^{-1}$. Remplir la burette avec cette solution (veillez à ce qu'il n'y ait pas de bulle d'air dans la partie inférieure de la burette), et ajuster le zéro.
- Prélever 25,0 ml d'eau de Vichy Saint-Yorre dégazée à l'aide d'une pipette jaugée et les verser dans l'Erlenmeyer. La pipette aura été rincée au préalable avec cette même eau.
- Ajouter 2 ou 3 gouttes de l'indicateur coloré choisi.
- Effectuer un premier dosage grossier en ajoutant la solution titrante ml par ml et repérer la zone de virage.
- Effectuer un deuxième dosage précis.

Question 6 : Calculer la concentration molaire en ions bicarbonates dans l'eau étudiée. En déduire la masse d'ions HCO_3^- contenus dans 1,0 l de cette eau. Comparer avec l'information donnée par l'étiquette de la bouteille. Si l'on estime que cette valeur est valable à 10 % près, les résultats trouvés sont-ils en accord avec la valeur nominale ?

II. Dosage de la vitamine C dans un citron.

Le citron se caractérise par sa forte densité vitaminique. Il est l'un des fruits les plus riche en vitamine C. Tenant ce nom en ce qu'en son temps elle permit d'endiguer des épidémies de scorbut à bord de voiliers aux XVIIIème et XVIIIème siècles, la vitamine C est aussi connue sous le nom d'acide L-ascorbique. Sa structure est présentée ci-après :

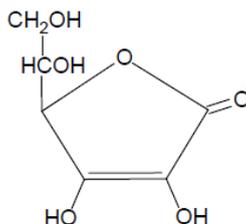


Figure 2 : Formule semi-développée de l'acide L-ascorbique (vitamine C)

La vitamine C étant un antioxydant majeur chez le sportif, le citron trouve une place justifiée dans l'alimentation du sportif, en récupération d'effort comme dans l'équilibre alimentaire au quotidien.

Question 7 : La lettre « L » du nom « acide L-ascorbique » n'est pas sans rappeler que la vitamine C est une molécule possédant une activité optique provenant de la présence de carbone(s) asymétrique(s) au sein de cette molécule. Identifier le nombre et la position de ce(s) carbone(s) asymétrique(s).

Question 8 : En vous aidant du tableau 2 (annexe), identifier les bandes caractéristiques des vibrations O-H et C=O sur le spectre infrarouge de l'acide L-ascorbique représenté sur la figure 3.

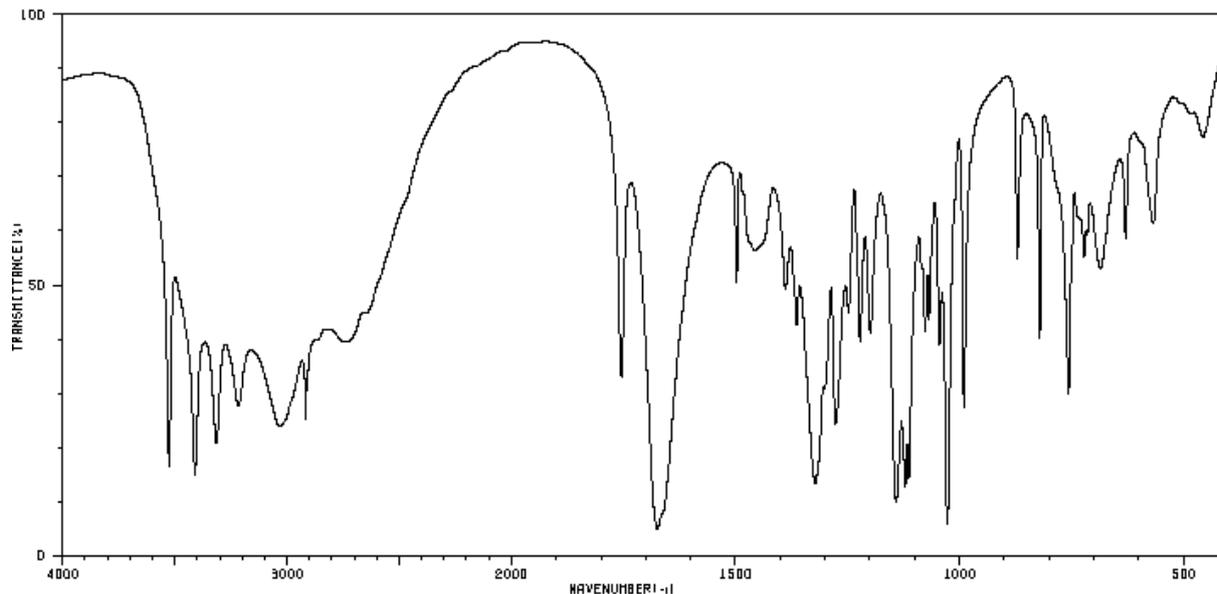
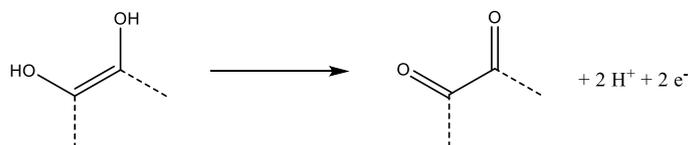


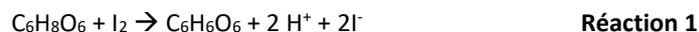
Figure 3 : Spectre infrarouge de l'acide L-ascorbique enregistré sur pastille de KBr.

L'industrie agroalimentaire utilise l'acide L-ascorbique comme antioxydant sous la référence E300. C'est un réducteur qui réagit avec le dioxygène de l'air. Il empêche ainsi le dioxygène d'oxyder d'autres molécules organiques. C'est cette propriété d'antioxydant et donc de réducteur qui sera mise à profit pour son titrage par oxydoréduction. Si l'on veut qu'il nous soit profitable par son apport en vitamine C, il importe de se verser un verre de jus de fruit peu de temps avant de le boire. En effet, le fait de le laisser au contact de l'air une fois versé fera qu'une partie de l'acide L-ascorbique sera oxydé.

Lors de l'oxydation, les deux fonctions émol de cette molécule sont oxydées en cétones :



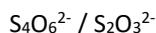
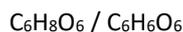
La vitamine C a pour formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Elle réagit avec le diiode selon l'équation suivante :



Cette réaction est totale mais lente, et ne peut donc pas servir pour un titrage. La solution est d'ajouter le diiode en excès de manière à augmenter la cinétique de la réaction (1). L'excès de diiode est ensuite dosé par les ions thiosulfate selon l'équation (2) ci-dessous :



Cette réaction est totale et rapide. Les couples rédox mis en jeu sont donc :



Question 9 : Calculer la masse molaire de l'acide L-ascorbique.

Question 10 : Écrire les demi-équations électroniques relatives aux réactions (1) et (2).

Mode opératoire

- Presser complètement le citron dans un bécher de taille adaptée.
- Filtrer le jus à l'aide d'un entonnoir et de la gaze (ou du coton) pour en retenir la pulpe et les pépins. Mesurer le volume de jus obtenu avec une éprouvette graduée.
- Prélever précisément un volume $V_1 = 5,0$ ml de jus de citron et le verser dans un Erlenmeyer. Ajouter exactement $V_2 = 10,0$ ml de solution de diiode de concentration $[\text{I}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Placer l'Erlenmeyer sur l'agitateur magnétique et agiter pendant 15 minutes au moins.
- Pendant ce temps, préparer dans une fiole jaugée de 100 ml une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de concentration $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.
- Rincer et remplir la burette de la solution titrante de thiosulfate de sodium.
- Ajouter la solution titrante ml par ml jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune clair puis ajouter quelques gouttes de thiodène dans l'Erlenmeyer. Le thiodène permet de mieux apprécier la présence de diiode par une coloration bleue. Ajouter alors la solution titrante goutte à goutte jusqu'à décoloration (le jus de citron étant jaune, la solution finale sera jaune très pâle à la limite de l'incolore). Noter le volume équivalent (V_E).
- Effectuer un deuxième dosage concordant et proposer une valeur moyenne de V_E avec une incertitude.

Question 11 : Calculer la quantité de matière :

- $n_{\text{I}_2 \text{ ini}}$ de diiode introduit initialement dans le jus de citron
- $n_{\text{I}_2 \text{ ex}}$ de l'excès de diiode (dosé)

En déduire :

- La quantité de matière de diiode n_{I_2} qui a réagi avec l'acide ascorbique du jus de citron
- La quantité de matière n_C de vitamine C présente dans le citron.
- La masse m_C de vitamine C présente dans le citron

Question 12 : L'apport quotidien recommandé en vitamine C est de 75 mg pour les femmes et de 90 mg pour les hommes. A combien de citrons frais cela correspond-t-il ?

Données physico chimiques

Masses molaire de quelques éléments (g.mol^{-1}):

C : 12.00 O : 16.00 H : 1.00 S : 32.07 I : 126.91 Na : 22.99 Cl : 35.45

Tableau 2 : Vibrations caractéristiques de quelques liaisons.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire : 1 bande	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{ar} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{ar} -H	Valence	3030-3100	m
C _{ar} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{ter} -H	Valence	2850-2970	F
C _{ar} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{ter} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{ter} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
C _{ter} -O-C _{ter} (ethéroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{ter} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{ter} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{ar} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C _{ar} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{ar} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{ar} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{ter} -Cl	Valence	600-800	F
C _{ter} -Br	Valence	500-750	F
C _{ter} -I	Valence	≈ 500	F

F : fort ; m : moyen ;
f : faible