

1. Généralités:

1.1. Définition:

L'acidité volatile est constituée par les acides appartenant à la série acétique qui se trouvent dans le vin à l'état libre et à l'état salifié.

Indiquer le système, l'analyte et la grandeur du mesurande précédent.

1.2. Acides volatils du vin:

Les principaux acides volatils du vin sont l'acide éthanoïque (acide acétique), l'acide méthanoïque (acide formique) et l'acide propanoïque (acide propionique).

Mais, on trouve aussi du dioxyde de soufre libre (SO₂) et combiné (R-CHOH-SO₃H), du dioxyde de carbone (CO₂), de l'acide sorbique (acide hexa-2,4-diénoïque) et de l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) (ces deux derniers étant éventuellement ajouté au vin).

Ecrire les formules semi-développées des acides carboxylique volatils du vin.

Ces acides sont qualifiés de volatils car ils peuvent être recueillis par distillation ou entraînement à la vapeur.

L'acide éthanoïque (acide acétique) représente 90 à 95 % de l'acidité volatile; il est accompagné de l'un de ses dérivés, l'éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle), à caractère très volatil et principal responsable de l'acescence du vin (disposition du vin à devenir acide) par hydrolyse.

L'éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle) est un acide à l'état salifié.

Ecrire la formule semi-développée du propanoate d'éthyle (acétate d'éthyle).

Ecrire, en formule semi-développée, l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle): transformation limitée entre l'eau et l'éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle) sachant qu'elle libère de l'éthanol et un autre composé acidifiant le vin.

En déduire les noms et les formules semi-développées des acides appartenant à la série acétique qui se trouvent dans le vin à l'état libre et à l'état salifié.

1.3.Principe de la méthode

Dans un premier temps, on débarrasse le vin de son dioxyde de carbone.

Puis, on réalise un entrainement à la vapeur des acides volatils du vin.

On titre, ensuite, les acides volatils séparés du vin par une solution d'hydroxyde de sodium.

Enfin, les acidités du dioxyde de soufre libre et du dioxyde de soufre combiné sont titrées pour être retranchées de l'acidité du distillat.

Remarques :

*L'acidité de l'acide sorbique éventuellement ajouté au vin doit également être retranchée.

*L'acide salicylique utilisé dans certains pays pour stabiliser les vins préalablement à l'analyse se retrouve en partie dans le distillat. Il est nécessaire de le doser et de le défalquer de l'acidité.

*Lors de cette manipulation, nous ferons l'hypothèse que le vin analysé ne contient pas d'acide sorbique et d'acide salicylique ajoutés.

Expliquer pourquoi il est nécessaire de se débarrasser du dioxyde de carbone puis de retrancher les acidités dues aux dioxyde de soufre libre et combiné, à l'acide sorbique ou à l'acide salicylique.

2.Séparation du dioxyde de carbone du vin:

2.1.Objectif:

Débarrasser le vin du dioxyde de carbone.

2.2.Expérience:

Placer environ $V_{vin}=50$ mL de vin dans une fiole à vide; agiter et en même temps faire le vide au moyen de la trompe à vide d'eau.

L'agitation doit durer 1 à 2 min.

Indiquer l'instrument de mesure utilisé et sa précision.

2.3.Observation:

Noter le volume de vin prélevé accompagné de sa précision:

$V_{vin} = \dots\dots\dots$

Dessiner le schéma du montage.

2.4.Conclusion:

2.4.1.Nommer le type d'extraction réalisée lors de cette élimination du dioxyde de carbone.

2.4.2.Indiquer une autre méthode permettant d'éliminer le dioxyde de carbone du vin.

2.4.3.Nommer la solution *S* obtenue après élimination du dioxyde de carbone.

3.Extraction des acides volatils du vin:

3.1.Objectif:

Extraire, à l'aide d'un appareil à entraînement à la vapeur d'eau, les acides volatils du vin.

3.2.Expérience:

3.2.1.Dans un matras s'adaptant à l'appareil à entraînement à la vapeur d'eau, introduire $V_S=20,00$ mL de solution *S* et y ajouter 0,5 g environ d'acide tartrique.

Indiquer l'instrument de mesure utilisé pour prélever la solution *S* et sa précision.

3.2.2.Brancher et allumer l'appareil à entraînement à la vapeur d'eau.

3.2.3.Ouvrir l'arrivée d'eau servant au réfrigérant.

3.2.4.Introduire le tuyau nommé « H₂O » dans le flacon d'eau fraîchement bouillie.

3.2.4. Mettre en place :

-sur le support de droite, une fiole jaugée de 250 mL contenant 40 mL d'eau distillée fraîchement bouillie.

Afin d'éviter les pertes en acides volatils, l'extrémité du tuyau en téflon du condenseur doit se trouver au-dessous du niveau de la solution contenue dans la fiole jaugée et la fiole jaugée doit être bouchée avec du papier parafilm,

-sur le support de gauche, le matras contenant la solution S.

3.2.4. Fermer la glace de protection.

3.2.5. Attendre que le signal sonore indiquant que vous pouvez débuter la manipulation.

3.2.6. Régler le temps d'entraînement à la vapeur d'eau à 6 minutes en appuyant sur le bouton « time » puis sur les boutons « up » ou « down ».

3.2.7. Lancer l'hydrodistillation en appuyant sur le bouton « start ».

A l'issue de l'hydrodistillation, compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée fraîchement bouillie.

3.2.8. Faire de même pour le deuxième essai.

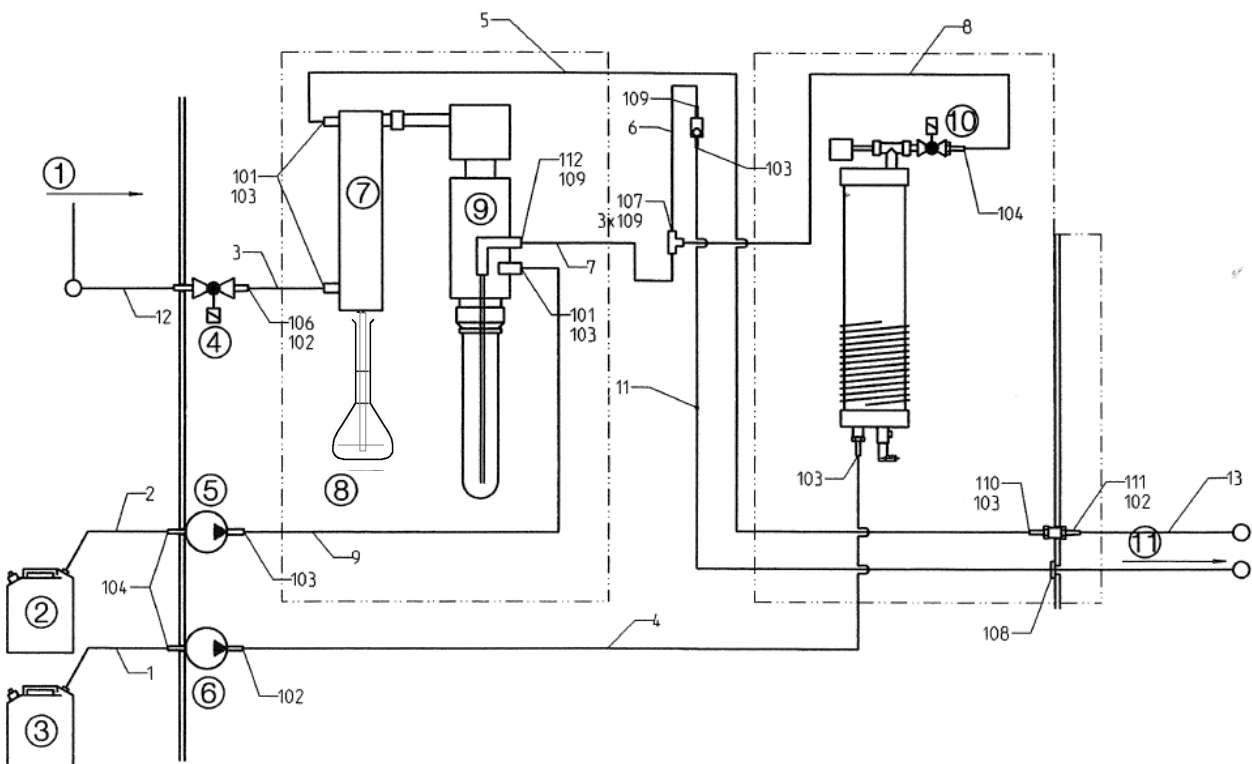
3.2.9. Eteindre l'appareil et fermer l'arrivée d'eau.

3.3. Observation:

La figure ci-dessous représentent le principe de fonctionnement de l'hydrodistillateur.

Indiquer où se trouve:

- 1) la chaudière permettant de produire les vapeurs d'eau qui vont entraîner les acides volatils du vin,
- 2) l'eau fraîchement bouillie permettant d'effectuer l'entraînement à la vapeur,
- 3) les 20,00 mL de solution S et les 0,5 g d'acide tartrique,
- 4) la fiole jaugée contenant environ 40 mL d'eau distillée fraîchement bouillie.



3.4. Conclusion:

3.4.1. Expliquer pourquoi on utilise de l'eau distillée fraîchement bouillie.

3.4.2. Nommer le(s) type(s) d'extraction réalisé(s).

4. Titrages:

4.1. Objectif:

Déterminer l'acidité volatile du vin analysé.

4.2. Expériences:

4.2.1. Transvaser quantitativement les 250 mL distillat recueilli dans un erlen de 500 mL.

Expliquer la précaution manipulative à effectuer pour transvaser quantitativement le distillat précédent.

4.2.2. Titrer par une solution d'hydroxyde de sodium à $C_b=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de 2 gouttes de solution de phénolphaléine, soit V mL le volume versé.

4.2.3. Ajouter 4 gouttes d'acide chlorhydrique dilué $\frac{1}{4}$ (v/v), 2 mL d'empois d'amidon à 5 g.L^{-1} et quelques cristaux d'iodure de potassium.

Titre le dioxyde de soufre libre par une solution d'iode à $C_i=0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V' mL le volume versé.

Remarque: L'empois d'amidon à 5 g.L^{-1} sera préparé ainsi:

Délayer 5 g d'amidon dans 500 mL d'eau environ. Porter à ébullition en agitant et maintenir l'ébullition pendant 10 minutes; ajouter 200 g de chlorure de sodium. Porter au litre après refroidissement.

4.2.4. Ajouter une solution saturée de borate de sodium (soit environ 55 g.L^{-1} à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) jusqu'à réapparition de la coloration rose.

Titre le dioxyde de soufre combiné par la solution d'iode à $C_i=0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V'' mL le volume versé.

4.3. Observation:

Noter les volumes relevés à chacune des équivalences accompagnés de leur précision:

4.4. Conclusion:

4.4.1. Déterminer l'acidité volatile brute C_a (acidité due à tous les acides volatils du vin hormis le dioxyde de carbone éliminé) en mol d'ion oxonium H_3O^+ par litre de vin.

4.4.4. A partir des couples oxydant-réducteur suivant $H_2SO_{4(aq)}/SO_{2(aq)}$ et $I_{2(aq)}/I_{(aq)}$, déterminer l'expression de la quantité de matière $n(SO_2)'$ de dioxyde de soufre libre.

4.4.5. Sachant que le dioxyde de soufre libre donne la réaction suivante en présence d'eau:
 $\text{SO}_{2(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+{}_{(\text{aq})}$, déterminer l'expression de la quantité de matière d'ion oxonium $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ provenant du dioxyde de soufre libre et en déduire l'expression de la concentration en ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ provenant du dioxyde de soufre libre.

4.4.6. Lorsqu'on ajoute une solution saturée de borate de sodium, le dioxyde de soufre combiné $\text{R-CHOH-SO}_3\text{H}$ se libère pour donner du dioxyde de soufre SO_2 (libre) tel que:
 $\text{R-CHOH-SO}_3\text{H} \rightarrow \text{R-CHO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
déterminer l'expression de la quantité de matière $n(\text{SO}_2)$ de dioxyde de soufre issu du dioxyde de soufre combiné et en déduire la quantité de matière de dioxyde de soufre combiné $n(\text{SO}_2\text{ combiné})$

4.4.7. Sachant que le dioxyde de soufre combiné donne la réaction suivante en présence d'eau:
 $R\text{-CHOH-SO}_3\text{H}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow R\text{-CHOH-SO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, déterminer l'expression de la quantité de matière d'ion oxonium $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ provenant du dioxyde de soufre combiné et en déduire l'expression de la concentration en ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ provenant du dioxyde de soufre combiné.

4.4.8. Démontrer que l'acidité volatile A_v exprimé en mmol d'ion oxonium H_3O^+ par litre de vin (mmol.L^{-1}) est telle que: $A_v = 5(V - 0,1V' - 0,05V'')$ où A_v est en mmol.L^{-1} et V , V' et V'' sont en mL.

Remarque:

1 milliéquivalent par litre (meq.L^{-1} ou me.L^{-1}) = 1 millimol d'ion oxonium par litre (mmol.L^{-1})

4.4.9. Démontrer que l'acidité volatile A_v' exprimé en g d'acide sulfurique par litre de vin est telle que: $A_v' = 0,245(V - 0,1V' - 0,05V'')$ où A_v' est en g.L^{-1} et V , V' et V'' sont en mL.

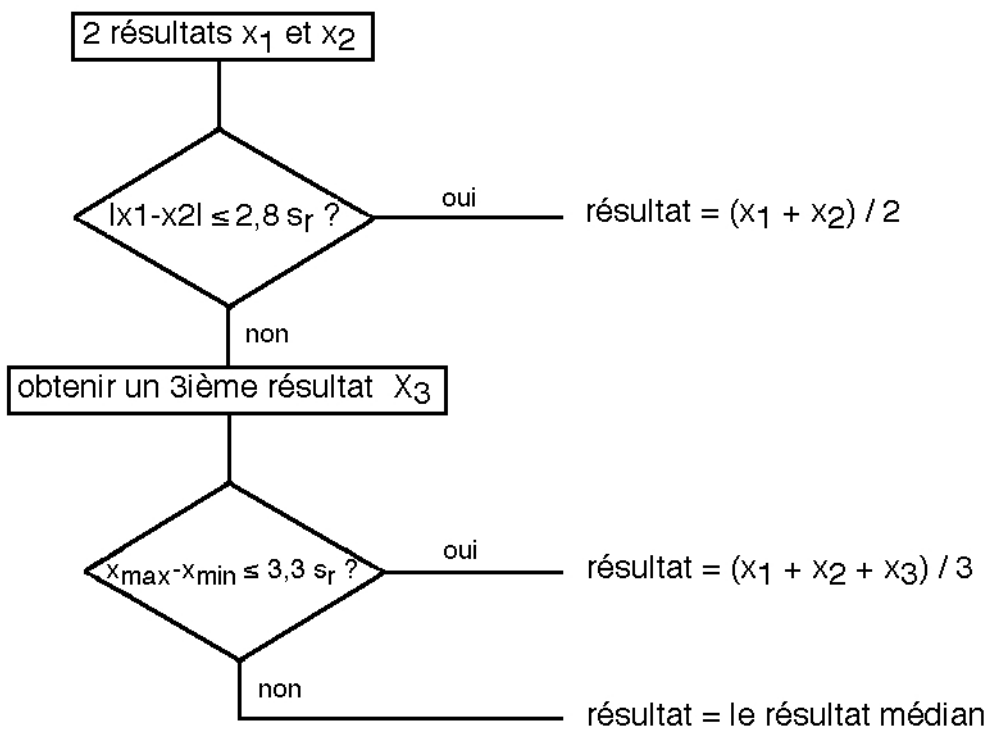
Donnée: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g.mol}^{-1}$

5. Conclusion:

5.1. En déduire les résultats de l'acidité volatile en meq.L^{-1} et en gramme d'acide sulfurique par litre (g.L^{-1}) pour le vin analysé.

5.2. On sait que l'écart-type de répétabilité est égal à: $s_r=0,25 \text{ meq.L}^{-1}$ ou $s_r=0,011 \text{ g.L}^{-1}$ et que l'écart-type de reproductibilité est égal à $s_R=0,46 \text{ meq.L}^{-1}$ ou $s_R=0,02 \text{ g.L}^{-1}$.

A partir du logigramme suivant, déterminer la valeur retenue pour l'acidité volatile du vin analysé en meq.L^{-1} et en g.L^{-1} .



5.3. La législation indique que l'acidité volatile ne peut être supérieure à:

18 meq.L⁻¹ pour les vins blancs et rosés.

20 meq.L⁻¹ pour les vins rouges.

De plus, les vins de pays fixe les conditions d'agrément suivantes:

acidité volatile au plus égale à 0,58 g.L⁻¹ en acide sulfurique,

acidité volatile limite portée à 0,68 g.L⁻¹ après fermentation malo-lactique.

Conclure sur le respect de la législation.