La fermentation malolactique des vins

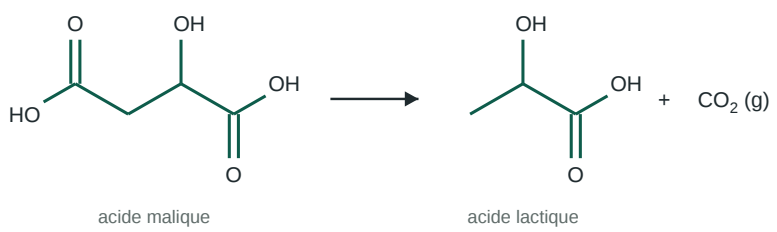
Bac S 2017 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Réécrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'acide malique en acide lactique avec les formules topologiques.

Dans une formule topologique, la chaîne carbonée est une ligne brisée : ni les atomes de carbone ni les atomes d'hydrogène qu'ils portent ne sont écrits. Les autres atomes (ici O) et les H qui leur sont liés restent écrits.

Acide malique $\longrightarrow$ acide lactique $+ \mathrm{CO_2\,(g)}$, en formules topologiques (figure).

PIÈGE
Compter les sommets : quatre atomes de carbone pour l'acide malique, trois pour l'acide lactique. L'extrémité libre du trait de gauche de l'acide lactique représente le groupe $\mathrm{CH_3}$.



1.1 · Équation de la réaction en formules topologiques

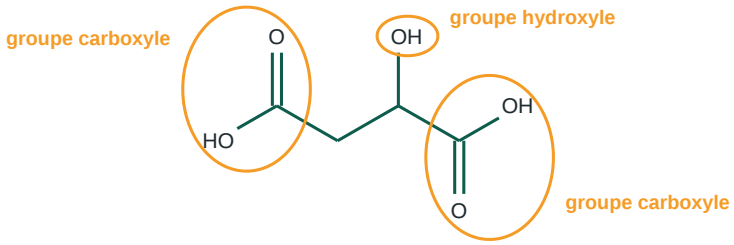
1.2 Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans la molécule d'acide malique.

La molécule d'acide malique porte trois groupes caractéristiques :

- deux groupes **carboxyle** $-\mathrm{COOH}$, aux deux extrémités de la chaîne (famille des acides carboxyliques) ;
- un groupe **hydroxyle** $-\mathrm{OH}$, porté par un atome de carbone de la chaîne (famille des alcools).

Deux groupes carboxyle et un groupe hydroxyle (entourés sur la figure).

PIÈGE
Le $-\mathrm{OH}$ d'un groupe carboxyle n'est pas un groupe hydroxyle : il s'entoure avec le $\mathrm{C{=}O}$ voisin. Ne pas confondre non plus le nom du groupe (carboxyle) et celui de la famille (acide carboxylique).



1.2 · Groupes caractéristiques de l'acide malique

1.3 À l'aide de la représentation de Cram, dessiner les stéréoisomères de la molécule d'acide lactique.

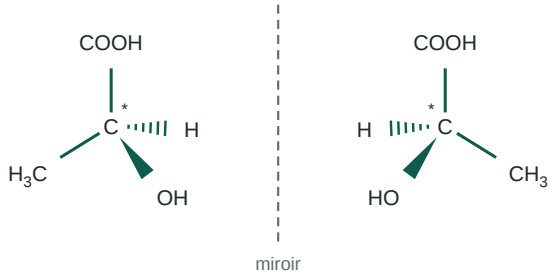
Dans l'acide lactique, l'atome de carbone central est lié à quatre groupes tous différents : $-\mathrm{H}$, $-\mathrm{OH}$, $-\mathrm{CH_3}$ et $-\mathrm{COOH}$. C'est un atome de carbone asymétrique, noté C^*, et c'est le seul de la molécule.

La molécule est donc chirale : elle existe sous deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

L'acide lactique possède deux stéréoisomères, qui sont des énantiomères (figure).

COMPRENDRE
La représentation de Cram et l'énantiomérie étaient au programme de Terminale S. Elles ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale.

MÉTHODE
Dessiner le premier stéréoisomère, tracer un miroir vertical, puis construire son image. On peut aussi échanger deux des quatre groupes portés par C^* : on obtient l'autre énantiomère.



1.3 · Les deux énantiomères de l'acide lactique (trait plein : dans le plan ; triangle plein : vers l'avant ; hachures : vers l'arrière)

2.1 Définir la notion d'acide. Justifier alors la notation $\mathrm{AH_2}$ utilisée pour l'acide malique.

Selon Brønsted, un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un ion hydrogène $\mathrm{H^+}$ (un proton).

L'acide malique possède deux groupes carboxyle : il peut céder successivement deux ions $\mathrm{H^+}$.

$\mathrm{AH_2 = AH^- + H^+}$ puis $\mathrm{AH^- = A^{2-} + H^+}$

La notation $\mathrm{AH_2}$ fait apparaître les deux protons que ce diacide peut céder.

COMPRENDRE
Les deux valeurs de $\mathrm{p}K_A$ des données correspondent à ces deux pertes successives. L'atome H du groupe hydroxyle, lui, n'est pas cédé en solution aqueuse.

2.2 Représenter les domaines de prédominance, en fonction du pH, des différentes formes de l'acide malique et de l'acide lactique.

Données utiles $\mathrm{AH_2/AH^-}$: $\mathrm{p}K_{A1} = 3{,}46$; $\mathrm{AH^-/A^{2-}}$: $\mathrm{p}K_{A2} = 5{,}10$; $\mathrm{A'H/A'^-}$: $\mathrm{p}K_A = 3{,}86$

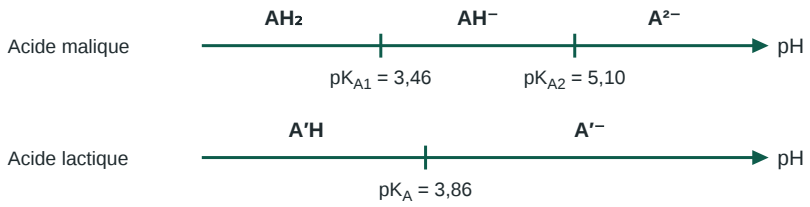
Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ et la base prédomine si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$.

Acide malique : $\mathrm{AH_2}$ prédomine pour $\mathrm{pH} < 3{,}46$, $\mathrm{AH^-}$ entre $3{,}46$ et $5{,}10$, $\mathrm{A^{2-}}$ pour $\mathrm{pH} > 5{,}10$.

Acide lactique : $\mathrm{A'H}$ prédomine pour $\mathrm{pH} < 3{,}86$, $\mathrm{A'^-}$ pour $\mathrm{pH} > 3{,}86$.

Trois domaines pour l'acide malique, deux pour l'acide lactique (figure).

PIÈGE
L'espèce $\mathrm{AH^-}$ est à la fois la base du premier couple et l'acide du second : son domaine est borné des deux côtés. L'acide est toujours du côté des pH faibles.



2.2 · Domaines de prédominance

2.3 Calculer la valeur du pH du vin en début de fermentation.

Données utiles $[H_3O^+] = 6{,}3 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

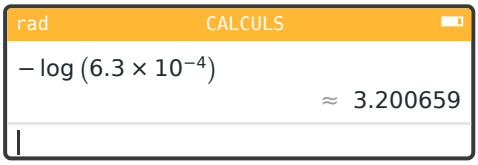
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) \text{ avec } c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(6{,}3 \times 10^{-4}\right)$$

$$\boxed{\text{pH} = 3{,}2}$$

COMPRENDRE
La concentration est donnée avec deux chiffres significatifs : inutile d'écrire tous les chiffres affichés. On retient $3{,}2$, précision habituelle d'un pH.

À LA CALCULATRICE



2.4 En déduire la forme prédominante de l'acide malique dans le vin en début de fermentation malolactique.

Données utiles $\text{pH} = 3{,}2$ (2.3) ; $\text{p}K_{A1} = 3{,}46$

$\text{pH} = 3{,}2 < \text{p}K_{A1} = 3{,}46$: le pH du vin se situe dans le domaine de prédominance de la forme la plus acide.

En début de fermentation, l'acide malique est majoritairement sous la forme AH_2.

COMPRENDRE
Le pH est proche de $\text{p}K_{A1}$: la forme AH^- est minoritaire, mais loin d'être négligeable. « Prédominante » ne veut pas dire « seule présente ».

2.5 Proposer des éléments d'interprétation à « la désacidification résultant de la fermentation malolactique ».

Chaque molécule d'acide malique, qui est un diacide, est remplacée par une molécule d'acide lactique, qui est un monoacide : un groupe carboxyle disparaît, l'atome de carbone correspondant part sous forme de CO_2 gazeux.

De plus, l'acide lactique ($\text{p}K_A = 3{,}86$) est un acide plus faible que l'acide malique ($\text{p}K_{A1} = 3{,}46$) : à concentration égale, il cède moins d'ions H^+ à l'eau.

Le vin contient moins d'ions H_3O^+ après la fermentation : son pH augmente, il est moins acide.

MÉTHODE
Pour comparer deux acides faibles : plus le $\text{p}K_A$ du couple est grand, plus l'acide est faible.

3.1 Montrer que la quantité de matière initiale en acide malique dans la cuve est de $2{,}2 \times 10^2$ mol.

Données utiles $c_m = 3{,}0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 10\ \text{m}^3$; $M_{mal} = 134{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse d'acide malique dans la cuve : $m_{mal} = c_m \times V$, avec $V = 10\ \text{m}^3 = 10 \times 10^3\ \text{L}$.

$$n_{mal} = \frac{m_{mal}}{M_{mal}} = \frac{c_m \times V}{M_{mal}}$$

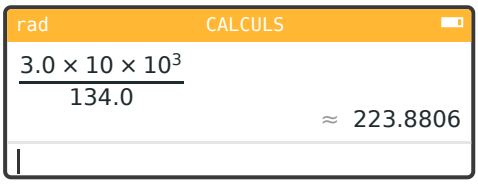
$$n_{mal} = \frac{3{,}0 \times 10 \times 10^3}{134{,}0} = 2{,}2 \times 10^2\ \text{mol}$$

$n_{mal} = 2{,}2 \times 10^2$ mol : c'est bien la valeur annoncée.

PIÈGE
Le volume est donné en m^3 et la concentration en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: $1\ \text{m}^3 = 10^3\ \text{L}$. Sans cette conversion, le résultat est mille fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_m et V, qui sont les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



3.2 En s'appuyant sur le graphique de l'annexe, déterminer la quantité de matière d'acide lactique formé à l'état final.

Données utiles $M_{lac} = 90{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

À l'état final, la masse d'acide lactique ne varie plus : la courbe atteint un palier, lu à $m_f \approx 20$ kg, soit 20×10^3 g.

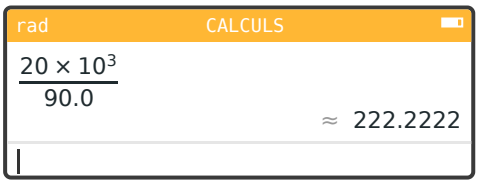
$$n_{lac,f} = \frac{m_f}{M_{lac}}$$

$$n_{lac,f} = \frac{20 \times 10^3}{90{,}0} = 2{,}2 \times 10^2\ \text{mol}$$

$n_{lac,f} = 2{,}2 \times 10^2$ mol

PIÈGE
L'axe vertical est gradué en kilogrammes alors que la masse molaire est en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: convertir m_f en grammes.

À LA CALCULATRICE



3.3 La fermentation malolactique est-elle une transformation chimique totale ? Justifier.

Données utiles $n_{mal} = 2{,}2 \times 10^2$ mol (3.1) ; $n_{lac,f} = 2{,}2 \times 10^2$ mol (3.2)

D'après l'équation, une mole d'acide malique consommée donne une mole d'acide lactique. Si tout l'acide malique réagit, l'avancement maximal est $x_{max} = n_{mal} = 2{,}2 \times 10^2$ mol.

L'avancement final est la quantité d'acide lactique réellement formée : $x_f = n_{lac,f} = 2{,}2 \times 10^2$ mol.

$x_f = x_{max}$: la transformation est totale, tout l'acide malique a été consommé.

MÉTHODE
Une transformation est totale si $x_f = x_{max}$, c'est-à-dire si le réactif limitant a disparu. On compare donc toujours une quantité mesurée à la quantité maximale prévue par l'équation.

3.4 Définir le temps de demi-réaction d'une transformation chimique.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Ce n'est pas la moitié de la durée totale de la transformation. Ici la fermentation dure une vingtaine de jours et $t_{1/2}$ vaut seulement 2 jours.

3.5 Montrer que la masse d'acide lactique formé est proportionnelle à l'avancement de la réaction. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

Données utiles $m_f = 20$ kg (3.2)

D'après l'équation, la quantité d'acide lactique formé à la date t est égale à l'avancement : $n_{lac}(t) = x(t)$.

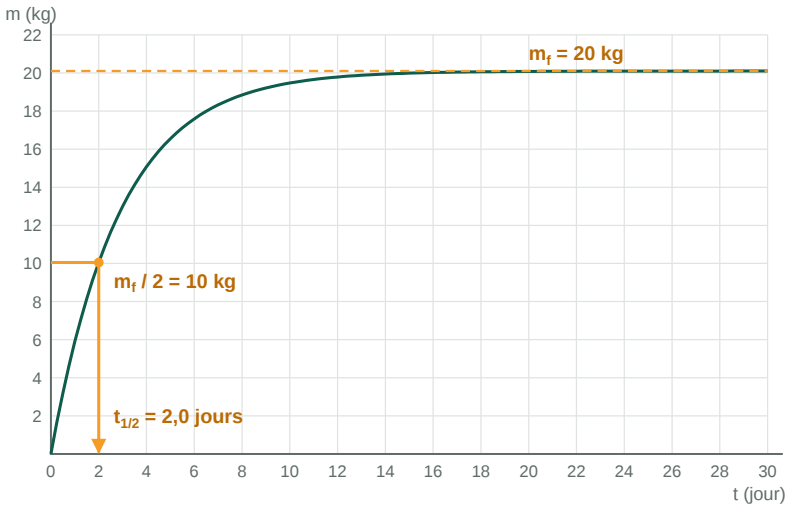
Donc $m_{lac}(t) = n_{lac}(t) \times M_{lac} = M_{lac} \times x(t)$: comme M_{lac} est une constante, la masse formée est proportionnelle à l'avancement.

À $t_{1/2}$, l'avancement vaut $\dfrac{x_f}{2}$, donc la masse vaut $\dfrac{m_f}{2} = \dfrac{20}{2} = 10$ kg.

Sur l'annexe, on trace l'horizontale $m = 10$ kg jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point d'intersection.

$t_{1/2} \approx 2{,}0$ jours

MÉTHODE
Lecture d'un $t_{1/2}$: repérer le palier, prendre la moitié de sa valeur sur l'axe vertical, rejoindre la courbe, descendre sur l'axe des temps. Laisser les traits de construction apparents.



3.5 · Annexe : lecture du temps de demi-réaction

3.6 À partir de quelle date le viticulteur pourra-t-il mettre en bouteille le vin de ses cuves ? Justifier.

Le vin ne doit être mis en bouteille qu'une fois la fermentation malolactique terminée, c'est-à-dire lorsque la masse d'acide lactique n'augmente plus.

Sur le graphique, la courbe se confond avec son palier au bout de 19 jours environ. La fermentation a débuté le 15 octobre et ce mois compte 31 jours : 16 jours mènent au 31 octobre, il en reste 3 en novembre.

Mise en bouteille possible à partir du 3 novembre 2016 environ.

COMPRENDRE
La fin d'une transformation se lit mal sur une courbe qui s'aplatit : une réponse entre 16 et 20 jours (du 31 octobre au 4 novembre) est recevable si elle est justifiée par le palier.

3.7 Représenter sur l'annexe l'allure de la courbe de suivi si la température ambiante est de 20 °C. Justifier. En déduire l'influence sur la mise en bouteille.

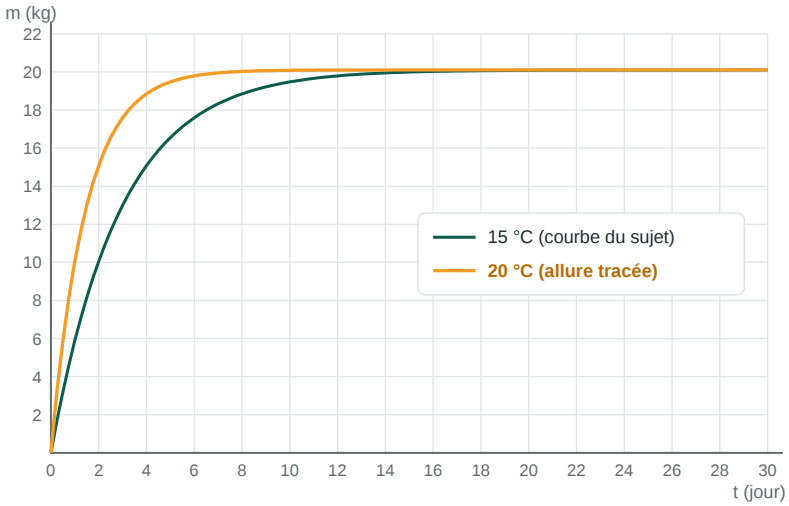
La température est un facteur cinétique : à 20 °C, la transformation est plus rapide qu'à 15 °C. À chaque date, la masse d'acide lactique formé est plus grande : la nouvelle courbe part de l'origine avec une pente plus forte et reste au-dessus de la première.

L'état final ne change pas : la quantité initiale d'acide malique est la même et la transformation est totale, donc le palier reste à 20 kg. Il est simplement atteint plus tôt.

À 20 °C, le palier de 20 kg est atteint plus tôt : le vin peut être mis en bouteille plus tôt.

PIÈGE
Tracer un palier plus haut. La température modifie la vitesse, pas la quantité de réactif disponible : les deux courbes se rejoignent sur le même palier.

COMPRENDRE
L'énoncé demande une allure : aucune valeur n'est attendue pour le nouveau temps de demi-réaction, il suffit qu'il soit visiblement plus petit que 2 jours.



3.7 · Annexe : allure de la courbe à 20 °C, plus rapide mais avec la même masse finale

4.1 D'après le chromatogramme, le viticulteur peut-il mettre ce vin en bouteille ? Justifier.

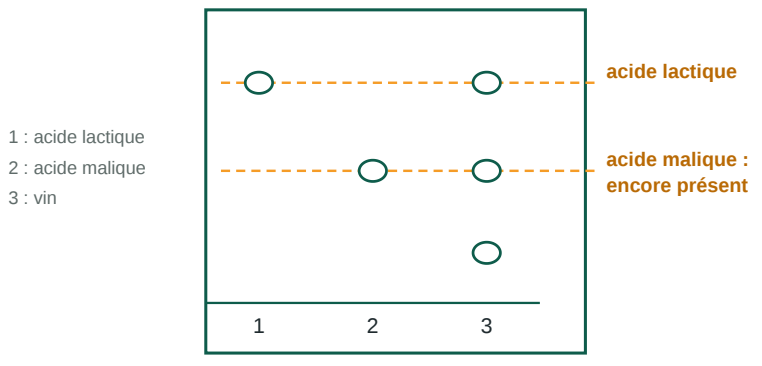
Le dépôt 3 (vin) donne trois taches. L'une est à la même hauteur que la tache de l'acide lactique (dépôt 1) ; une autre est à la même hauteur que celle de l'acide malique (dépôt 2).

Le vin contient donc encore de l'acide malique : la fermentation malolactique n'est pas terminée.

Non : le viticulteur doit attendre avant de mettre ce vin en bouteille.

COMPRENDRE
La troisième tache du vin, la plus basse, ne correspond à aucun des deux témoins : c'est une autre espèce du vin, qu'on ne peut pas identifier ici.

MÉTHODE
Sur une même plaque, deux taches à la même hauteur correspondent à la même espèce. On lit un chromatogramme horizontalement, dépôt par dépôt.



4.1 · Chromatogramme : le vin (dépôt 3) présente une tache à la hauteur de l'acide malique

4.2 Quel(s) problème(s) veut-on éviter en suivant l'évolution de la fermentation malolactique dans les vins avant la mise en bouteille ?

Si la fermentation se poursuit dans la bouteille fermée, du dioxyde de carbone gazeux continue à se former. La pression augmente : le bouchon peut être chassé ou la bouteille fuir, et le vin devient pétillant à l'ouverture.

De plus, l'acidité du vin, donc son goût, continue d'évoluer après la mise en bouteille.

On veut éviter un dégagement de CO_2 dans la bouteille fermée (surpression, vin pétillant) et un vin dont l'acidité n'est pas stabilisée.

5.1 Parmi les spectres RMN simulés, lequel pourrait correspondre à l'acide lactique ? Expliciter la démarche et attribuer les signaux.

L'acide lactique $CH_3-CH(OH)-COOH$ possède quatre groupes de protons équivalents : on attend quatre signaux.

- CH_3 : 3 H, un seul H voisin (celui de CH), donc un doublet ;
- CH : 1 H, trois H voisins (ceux de CH_3), donc un quadruplet ;
- OH : 1 H, sans voisin couplé, donc un singulet ;
- $COOH$: 1 H, sans voisin couplé, donc un singulet.

Seul le spectre 1 présente un quadruplet (vers 5 ppm) et un doublet dont le saut d'intégration est trois fois plus haut que les autres (vers 1,5 ppm). Le spectre 2 présente un triplet et aucun quadruplet : c'est celui de l'acide malique.

Attribution sur le spectre 1 : doublet à 1,5 ppm : CH_3 ; quadruplet à 5 ppm : CH ; singulet à 3,3 ppm : OH ; singulet à 11 ppm : $COOH$.

Le spectre 1 est celui de l'acide lactique.

COMPRENDRE
Les deux singulets intègrent chacun pour 1 H. Sans table, on les distingue par le déplacement chimique : le proton du groupe carboxyle, proche de deux atomes d'oxygène, a le plus grand, autour de 11 ppm.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN du proton était au programme de Terminale S. Elle ne figure plus au programme actuel de spécialité de Terminale.

MÉTHODE
Trois vérifications : nombre de signaux (groupes de protons équivalents), hauteur des sauts d'intégration (nombre de protons), multiplicité (n voisins donnent $n+1$ pics).

5.2 La spectroscopie RMN pourrait-elle être utilisée pour affirmer que la fermentation malolactique est terminée ? Justifier.

Sur des espèces pures, les deux spectres se distinguent : le triplet et le doublet vers 2,8 ppm sont propres à l'acide malique.

Mais le vin est un mélange de très nombreuses espèces (eau, éthanol, autres acides…). Leurs signaux se superposent et ceux d'un reste d'acide malique, très peu concentré, seraient noyés parmi eux : on ne pourrait pas affirmer qu'ils ont disparu.

Non : la RMN n'est pas adaptée à ce contrôle sur un mélange aussi complexe que le vin. La chromatographie de la partie 4 convient mieux.