Polynésie septembre 2005 **Calculatrice autorisée**

EXERCICE II : FERMENTATION DANS LE VIN (6,5 points)

« *Le vin est une boisson provenant exclusivement de la fermentation du raisin frais ou du jus de raisin frais* ».
Telle est la définition légale du vin mais derrière le terme « fermentation » se cachent des transformations que les chimistes ont mis des années à découvrir.

Dans les années 1960, on commença à s'intéresser à une autre fermentation qui se produit généralement après la fermentation alcoolique et à laquelle on n'attachait pas trop d'importance jusqu'alors car on pensait qu'il s'agissait d'un achèvement de la fermentation alcoolique.
Il s'agit de la fermentation malolactique qui consiste en une transformation totale de l'acide malique présent dans le jus de raisin en acide lactique sous l'action de bactéries.

Cette fermentation, longtemps ignorée, a une influence reconnue sur la qualité gustative de certains vins à condition de la conduire convenablement. .

Les techniques actuelles de suivi de ces fermentations se font par dosage enzymatique ; elles consistent essentiellement à doser l'alcool contenu dans le vin.

Principe du dosage :

Étape 1 : On effectue une distillation du vin de telle façon que l'on recueille une solution incolore contenant tout l'éthanol présent dans le vin.

Étape 2: L'éthanol est oxydé par la nicotinamide-adénine-dinucléotide (NAD^+) dans une réaction catalysée par une enzyme spécifique. La réaction produit de la nicotinamide-adénine-dinucléotide réduite (NADH) en quantité de matière égale à celle de l'éthanol dosé selon l'équation :

$$CH_3CH_2OH + NAD^+ = CH_3CHO + NADH + H^+ \quad (1).$$

Étape 3 : On mesure l'absorbance de la NADH par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 340 nm lors du dosage.

A – PREMIERE PARTIE: DETERMINATION DU DEGRE ALCOOLIQUE D'UN VIN

« On appelle degré alcoolique d'une boisson alcoolisée, le volume (exprimé en mL) d'éthanol contenu dans 100 mL de cette boisson, les volumes étant mesurés à 20°C. »
On l'exprime en % vol.

I - Questions préliminaires

1. Montrer que la réaction (1) est bien une réaction d'oxydo-réduction en faisant apparaître le transfert d'électrons entre les deux couples donnés.
Couples d'oxydo-réduction: CH_3CHO / CH_3CH_2OH NAD^+ / NADH

2. Quel est le rôle du catalyseur ?

II - Étalonnage du spectrophotomètre

On réalise une gamme de quatre solutions étalons; chaque solution étalon contient :

- NAD^+ en excès,
- Le catalyseur,
- Une solution de concentration massique connue en éthanol.

On mesure l'absorbance de chaque solution étalon et on obtient les résultats suivants :

Solution étalon	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration massique C_m en éthanol en $mg.L^{-1}$	50	100	200	300
Absorbance : A	0,08	0,16	0,32	0,48

1. Lors du réglage initial, quelle valeur doit-on donner à l'absorbance de la solution de référence avant toute mesure ?

2. Tracer la courbe A en fonction de la concentration massique.

3. Montrer que la représentation graphique est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = kC_m$. Déterminer la valeur de k en $L.mg^{-1}$.

III - Préparation et dosage de l'éthanol contenu dans le vin

On distille 20 mL de vin ; le distillat est ensuite ajusté à 200 mL avec de l'eau distillée pour obtenir une solution appelée D.
On prépare l'échantillon à doser par spectrophotométrie en introduisant :

- 1 mL de solution D,
- Le catalyseur,
- NAD^+ en excès,

dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète avec de l'eau distillée.
L'absorbance mesurée pour cet échantillon vaut: $A_e = 0,30$.

1. Montrer que l'échantillon préparé correspond à une dilution au $1/50^e$ de la solution D.

2. Par une méthode de votre choix à préciser, déterminer à partir de l'absorbance mesurée A_e la concentration massique en éthanol de l'échantillon étudié.

3. En déduire la concentration massique en éthanol :

a) de la solution D.
b) du vin.

4. Déterminer alors le degré alcoolique du vin.

Donnée: - Masse volumique de l'éthanol supposée constante dans le domaine de concentration considéré: 0,80 $kg.L^{-1}$

B – DEUXIEME PARTIE: CINETIQUE DE LA FERMENTATION MALOLACTIQUE

L'équation de la fermentation malolactique est :

$$\underset{\text{Acide malique}}{COOH\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COOH} = \underset{\text{Acide lactique}}{CH_3\text{-}CHOH\text{-}COOH} + CO_2$$

Le dosage enzymatique de l'acide malique restant dans le vin a donné les résultats suivants pour une température de fermentation maintenue à 20℃

Concentration massique $C_m(t)$ en acide malique ($g.L^{-1}$)	3,5	2,3	1,6	0,8	0,5	0,27	0
Date t (en jours)	0	4	8	12	16	20	28

1. Montrer que la concentration molaire en acide malique restant dans le vin à l'instant t s'exprime par: [acide malique] (t) = $\frac{C_m(t)}{134}$.
En déduire la quantité de matière d'acide malique $n_{\text{acide malique}}$ (t = 0) initiale dans un litre de vin.

2. A l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution de la réaction, montrer que l'avancement à l'instant t de cette réaction pour un litre de vin se met sous la forme :

$$x(t) = 2{,}6 \times 10^{-2} - n_{\text{acide malique}}(t)$$

3. La courbe représentant les variations de x en fonction du temps t est donnée en annexe.
a) Comment peut-on, à partir du graphe, évaluer la vitesse volumique de réaction à l'instant t ? (aucun calcul n'est demandé).
b) Commenter l'évolution de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps.

4. Définir et déterminer le temps de demi réaction.

Données: M_C = 12 $g.mol^{-1}$; M_O = 16 $g.mol^{-1}$; M_H = 1,0 $g.mol^{-1}$

Annexe: Fermentation dans le vin x = f(t)

Évolution de l'avancement en fonction du temps

