Fermentation dans le vin

Bac S 2005 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Partie A, I. Montrer que la réaction (1) est une réaction d'oxydoréduction en faisant apparaître le transfert d'électrons entre les deux couples.

Données utiles couples CH_3CHO / CH_3CH_2OH et NAD^+ / $NADH$

Demi-équation du couple CH_3CHO / CH_3CH_2OH (oxydation de l'éthanol) :

$$CH_3CH_2OH = CH_3CHO + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Demi-équation du couple NAD^+ / $NADH$ (réduction de NAD^+) :

$$NAD^+ + H^+ + 2\,e^- = NADH$$

En les ajoutant, les électrons s'éliminent et il reste un ion H^+ à droite : on retrouve l'équation (1).

L'éthanol (réducteur) cède deux électrons, captés par NAD^+ (oxydant) : la réaction (1) est bien une oxydoréduction.

PIÈGE
Se contenter de dire « il y a un oxydant et un réducteur » : la question exige les deux demi-équations, avec les électrons visibles.

MÉTHODE
Pour équilibrer une demi-équation : les atomes autres que O et H, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons. On vérifie que les deux demi-équations échangent le même nombre d'électrons avant de les ajouter.

2 Partie A, I. Quel est le rôle du catalyseur ?

Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse de la réaction sans figurer dans son équation : il est régénéré en fin de transformation et ne modifie pas l'état final.

Ici le catalyseur est une enzyme : il s'agit d'une catalyse enzymatique.

COMPRENDRE
L'enzyme est spécifique : elle n'accélère que l'oxydation de l'éthanol, ce qui rend le dosage sélectif même si d'autres espèces sont présentes.

1 Partie A, II. Lors du réglage initial, quelle valeur doit-on donner à l'absorbance de la solution de référence ?

On règle l'absorbance de la solution de référence à $A = 0$: c'est « faire le blanc ».

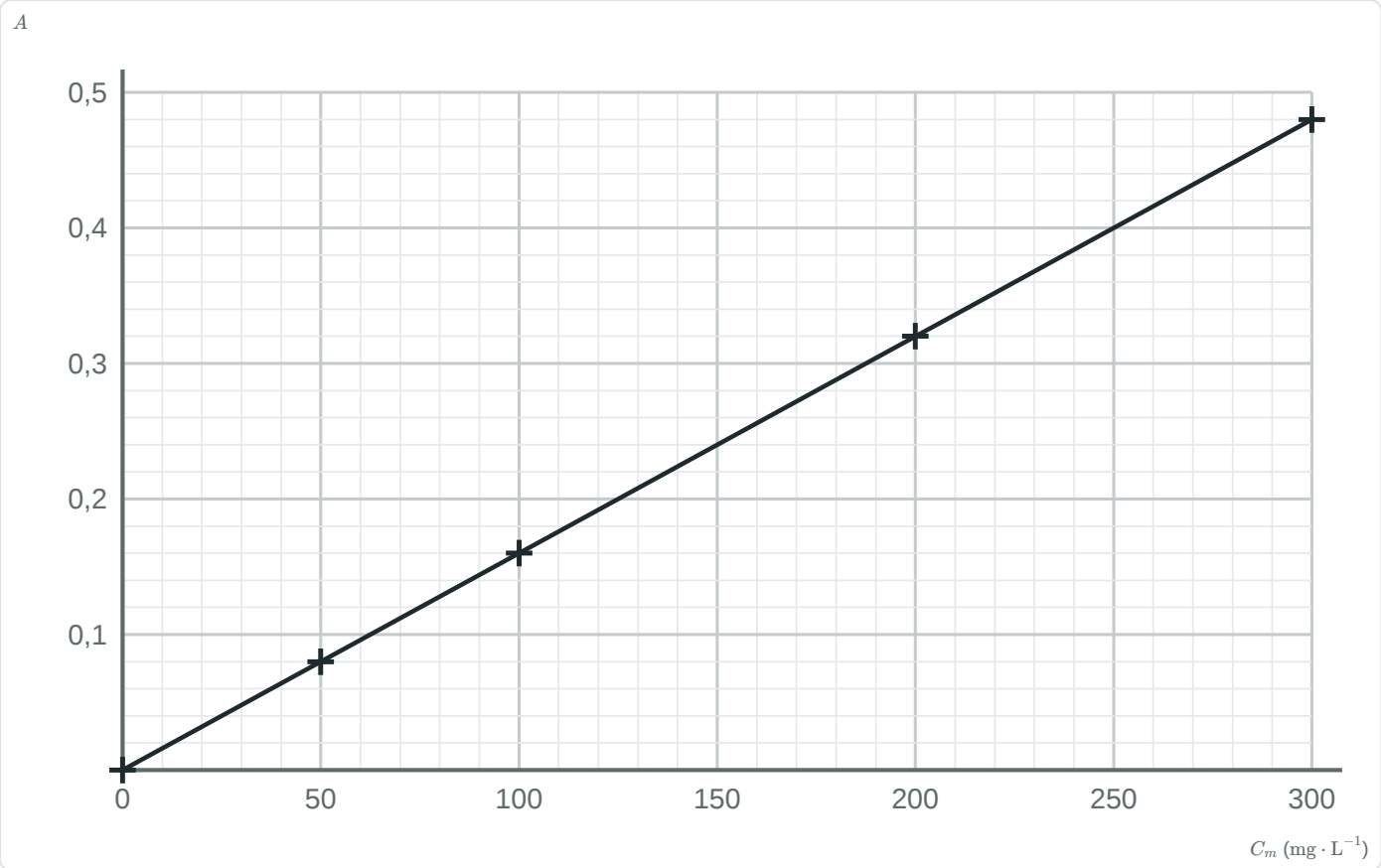
COMPRENDRE
Le blanc contient tout sauf l'espèce étudiée (cuve, solvant, autres réactifs). L'absorbance lue ensuite est due uniquement à $NADH$.

2 Partie A, II. Tracer la courbe représentant l'absorbance A en fonction de la concentration massique C_m.

Données utiles $(C_m$ en $mg \cdot L^{-1}\,;\ A) : (50\,;\ 0{,}08),\ (100\,;\ 0{,}16),\ (200\,;\ 0{,}32),\ (300\,;\ 0{,}48)$

On place les quatre points expérimentaux, C_m en abscisse et A en ordonnée, ainsi que l'origine (réglage du blanc).

Les points sont alignés : on trace à la règle la droite qui passe par l'origine et par les quatre points.



2 · Absorbance en fonction de la concentration massique en éthanol

3 Partie A, II. Montrer que la représentation graphique est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = k\,C_m$. Déterminer la valeur de k en $\mathrm{L \cdot mg^{-1}}$.

Données utiles droite de la question 2, points $(0\ ;\ 0)$ et $(300\ ;\ 0{,}48)$

La courbe obtenue est une droite passant par l'origine : A est proportionnelle à C_m, ce qui s'écrit $A = k\,C_m$. Le graphique est en accord avec la loi de Beer-Lambert.

k est le coefficient directeur de la droite :

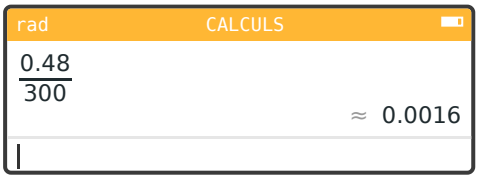
$$k = \frac{0{,}48 - 0}{300 - 0} = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{L \cdot mg^{-1}}$$

$k = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{L \cdot mg^{-1}}$

PIÈGE
Calculer k avec un seul point de mesure sans avoir justifié la proportionnalité. Les deux arguments attendus : droite, et passant par l'origine.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme l'absorbance $0{,}48$. L'unité de k est l'inverse de celle de C_m, puisque A n'a pas d'unité.

À LA CALCULATRICE



1 Partie A, III. Montrer que l'échantillon préparé correspond à une dilution au 1/50e de la solution D.

Données utiles prélèvement $V_D = 1\ \text{mL}$ de solution D ; fiole jaugée $V_e = 50\ \text{mL}$

Lors d'une dilution, la masse d'éthanol prélevée se conserve : $C_{m,D}\,V_D = C_{m,e}\,V_e$.

$$\frac{C_{m,e}}{C_{m,D}} = \frac{V_D}{V_e} = \frac{1}{50}$$

$C_{m,e} = \dfrac{C_{m,D}}{50}$: l'échantillon est la solution D diluée au 1/50e.

COMPRENDRE
Le catalyseur et NAD^+ ajoutés dans la fiole ne changent rien : seul compte le volume final, 50 mL, dans lequel se retrouve l'éthanol de 1 mL de D.

2 Partie A, III. Par une méthode à préciser, déterminer à partir de l'absorbance A_e la concentration massique en éthanol de l'échantillon.

Données utiles $A_e = 0{,}30$; $k = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ (II, question 3)

Méthode choisie : le calcul, avec la loi de Beer-Lambert établie à l'étalonnage. L'absorbance A_e est comprise dans la gamme étalon, donc $A_e = k\,C_{m,e}$.

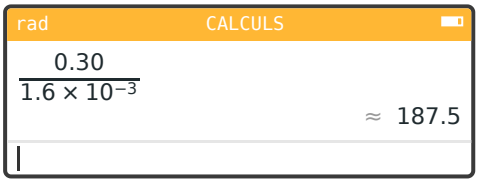
$$C_{m,e} = \frac{A_e}{k} = \frac{0{,}30}{1{,}6 \times 10^{-3}} = 1{,}9 \times 10^2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_{m,e} = 1{,}9 \times 10^2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Arrondir trop tôt. On garde $187{,}5$ dans la calculatrice pour les questions suivantes et on n'arrondit que les résultats écrits.

MÉTHODE
Autre méthode acceptée : la lecture graphique. On trace l'horizontale $A = 0{,}30$ jusqu'à la droite d'étalonnage, puis la verticale jusqu'à l'axe des abscisses : on lit environ $190\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



3 Partie A, III. En déduire la concentration massique en éthanol : a) de la solution D ; b) du vin.

Données utiles $C_{m,e} = 187{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (question 2, valeur non arrondie) ; $20\ \text{mL}$ de vin distillés, distillat ajusté à $200\ \text{mL}$

a) La solution D a été diluée 50 fois pour préparer l'échantillon :

$$C_{m,D} = 50 \times C_{m,e} = 50 \times 187{,}5 = 9{,}4 \times 10^3\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 9{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

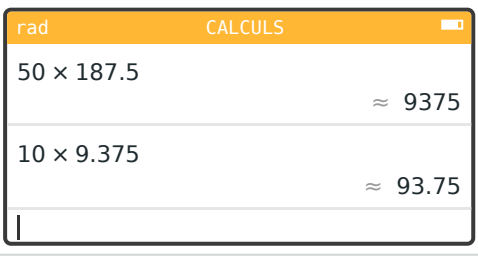
b) Tout l'éthanol des $20\ \text{mL}$ de vin se retrouve dans les $200\ \text{mL}$ de solution D : le vin a été dilué $\dfrac{200}{20} = 10$ fois.

$$C_{m,\text{vin}} = 10 \times C_{m,D} = 10 \times 9{,}375 = 94\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_{m,D} = 9{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_{m,\text{vin}} = 94\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Au total le vin a été dilué $50 \times 10 = 500$ fois. Sans ces dilutions, l'absorbance sortirait largement de la gamme étalon et la loi de Beer-Lambert ne serait plus utilisable.

À LA CALCULATRICE



4 Partie A, III. Déterminer le degré alcoolique du vin.

Données utiles $C_{m,\text{vin}} = 93{,}75\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (question 3) ; masse volumique de l'éthanol $\rho = 0{,}80\ \text{kg}\cdot\text{L}^{-1} = 0{,}80\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Masse d'éthanol dans $V = 100\ \text{mL} = 0{,}100\ \text{L}$ de vin :

$$m = C_{m,\text{vin}} \times V = 93{,}75 \times 0{,}100 = 9{,}4\ \text{g}$$

Volume d'éthanol correspondant :

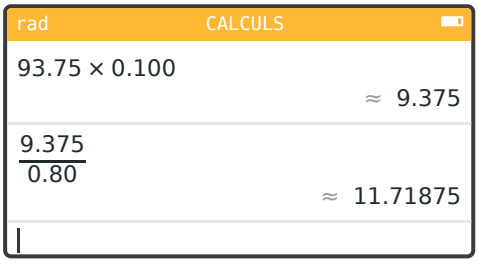
$$V_{\text{éthanol}} = \frac{m}{\rho} = \frac{9{,}375}{0{,}80} = 12\ \text{mL}$$

$100\ \text{mL}$ de vin contiennent $12\ \text{mL}$ d'éthanol.

Le degré alcoolique du vin est de 12 % vol.

PIÈGE
Unités de la masse volumique : $0{,}80\ \text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ vaut $0{,}80\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Diviser des grammes par $0{,}80$ donne directement des millilitres ; garder les kilogrammes fausse le résultat d'un facteur 1000.

À LA CALCULATRICE



1 Partie B. Montrer que $[\text{acide malique}](t) = \dfrac{C_m(t)}{134}$. En déduire la quantité de matière initiale d'acide malique dans un litre de vin.

Données utiles acide malique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$; $M_\text{C} = 12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_\text{O} = 16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_\text{H} = 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_m(0) = 3{,}5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour un volume V de vin contenant une masse m d'acide malique : $n = \dfrac{m}{M}$, donc

$$[\text{acide malique}](t) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M\,V} = \frac{C_m(t)}{M}$$

L'acide malique a pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$:

$$M = 4\times 12 + 6\times 1{,}0 + 5\times 16 = 134\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

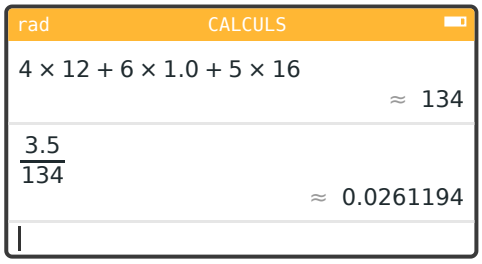
D'où $[\text{acide malique}](t) = \dfrac{C_m(t)}{134}$, avec C_m en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À $t = 0$: $[\text{acide malique}](0) = \dfrac{3{,}5}{134} = 2{,}6\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit pour $V = 1\ \text{L}$ de vin :

$n_{\text{acide malique}}(t=0) = 2{,}6\times 10^{-2}\ \text{mol}$

PIÈGE
Oublier des atomes en comptant sur la formule semi-développée : chaque groupe COOH apporte deux O et un H, le groupe CHOH deux H et un O.

À LA CALCULATRICE



2 Partie B. À l'aide d'un tableau d'évolution, montrer que l'avancement à l'instant t, pour un litre de vin, s'écrit $x(t) = 2{,}6 \times 10^{-2} - n_{\text{acide malique}}(t)$.

Données utiles $n_{\text{acide malique}}(t=0) = 2{,}6 \times 10^{-2}$ mol (question 1)

Tableau d'évolution pour un litre de vin (quantités en mol) :

État	acide malique	acide lactique	CO_2
$t = 0$	$2{,}6 \times 10^{-2}$	0	0
date t	$2{,}6 \times 10^{-2} - x(t)$	$x(t)$	$x(t)$

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

$x(t) = 2{,}6 \times 10^{-2} - n_{\text{acide malique}}(t)$, avec x et n en mol.

COMPRENDRE
La transformation est totale : à la fin il ne reste plus d'acide malique, donc $x_f = x_{max} = 2{,}6 \times 10^{-2}$ mol. C'est la valeur atteinte par la courbe à 28 jours.

3 Partie B. a) Comment évaluer, à partir du graphe $x = f(t)$, la vitesse volumique de réaction à l'instant t ? b) Commenter l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

a) La vitesse volumique de réaction est $v(t) = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, où V est le volume du mélange réactionnel.

$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t. On trace donc cette tangente, on calcule son coefficient directeur et on le divise par V.

b) La tangente à la courbe est de moins en moins inclinée quand t augmente : son coefficient directeur diminue.

La vitesse volumique, maximale à $t = 0$, diminue au cours du temps et tend vers zéro en fin de transformation.

Explication : la concentration du réactif (l'acide malique) diminue, et c'est un facteur cinétique.

PIÈGE
Confondre la vitesse avec la valeur de x : l'avancement augmente pendant que la vitesse diminue. C'est la pente de la courbe qu'il faut commenter, pas sa hauteur.

COMPRENDRE
Dans le programme actuel, on définit plutôt la vitesse volumique de disparition d'un réactif, $-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t}$. Ici les deux coïncident, car une mole d'acide malique disparaît par mole d'avancement.

4 Partie B. Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

Données utiles courbe $x = f(t)$ de l'annexe ; $x_f = 2{,}6 \times 10^{-2}$ mol (question 2)

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

La courbe atteint $x_f = 0{,}026$ mol à 28 jours (il ne reste plus d'acide malique), donc

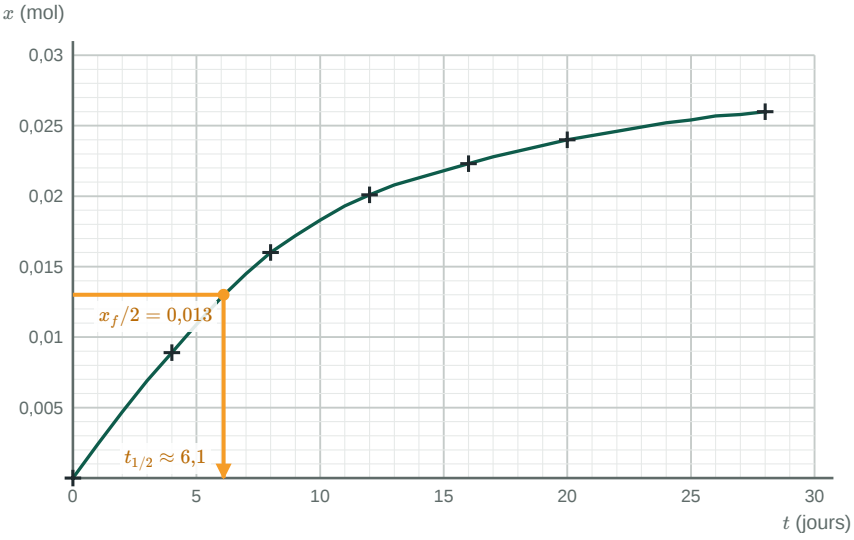
$$x(t_{1/2}) = \frac{0{,}026}{2} = 0{,}013 \text{ mol}$$

Sur l'annexe, on trace l'horizontale $x = 0{,}013$ mol jusqu'à la courbe, puis la verticale jusqu'à l'axe des temps.

$t_{1/2} \approx 6$ jours

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale (14 jours). Le temps de demi-réaction se lit à la moitié de l'avancement final, pas à la moitié du temps.

COMPRENDRE
La lecture donne 6,1 jours ; à la précision du graphe, toute valeur voisine de 6 jours convient. Au bout de $t_{1/2}$, la moitié de l'acide malique initial a disparu.



4 · Annexe : avancement en fonction du temps, lecture de $t_{1/2}$

À LA CALCULATRICE

