Fermentation de la pâte à pizza napolitaine

Bac 2022 Centres étrangers 2 Jour 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1.1 Vérifier qualitativement que les trois évolutions temporelles sont cohérentes avec l'équation (1) de la fermentation.

Dans l'équation (1), le glucose est le réactif : sa quantité doit diminuer. L'éthanol et le dioxyde de carbone sont les produits : leurs quantités, nulles au départ, doivent augmenter.

Sur les graphiques, en 180 min, le glucose passe d'environ 37 mmol à 5 mmol, tandis que l'éthanol et le dioxyde de carbone partent de 0 et atteignent environ 115 mmol et 56 mmol.

Les sens d'évolution observés sont ceux prévus par l'équation (1) : c'est cohérent.

COMPRENDRE
« Qualitativement » : on compare des sens de variation, sans calcul. L'équation prévoit autant de CO_2 que d'éthanol ; on en mesure deux fois moins : le modèle reste une simplification.

1.2 La hauteur de la pâte augmente au cours du temps. Identifier l'espèce chimique responsable.

Parmi les produits de la réaction (1), seul le dioxyde de carbone est gazeux. Le gaz formé reste emprisonné dans la pâte sous forme de bulles, ce qui augmente son volume.

L'espèce responsable est le dioxyde de carbone $CO_2\,(g)$.

1.3 Le volume du milieu est supposé constant. Déterminer la vitesse volumique moyenne d'apparition de l'éthanol sur 3 h, puis la vitesse volumique moyenne de disparition du glucose sur la même durée.

Données utiles $V = 1$ L ; $\Delta t = 3$ h $= 180$ min ; lectures graphiques : $n(\text{éthanol})$ de 0 à 115 mmol, $n(\text{glucose})$ de 37 mmol à 5 mmol

Vitesse volumique moyenne d'apparition de l'éthanol entre $t = 0$ et $t = 180$ min :

$$v_{app} = \frac{1}{V} \times \frac{\Delta n(\text{éthanol})}{\Delta t} = \frac{1}{1} \times \frac{115 - 0}{180} = 0{,}64 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Vitesse volumique moyenne de disparition du glucose (grandeur positive, d'où le signe moins) :

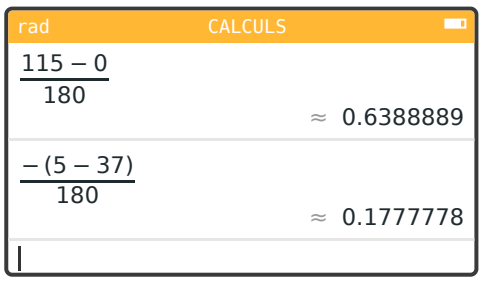
$$v_{disp} = -\frac{1}{V} \times \frac{\Delta n(\text{glucose})}{\Delta t} = -\frac{1}{1} \times \frac{5 - 37}{180} = 0{,}18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

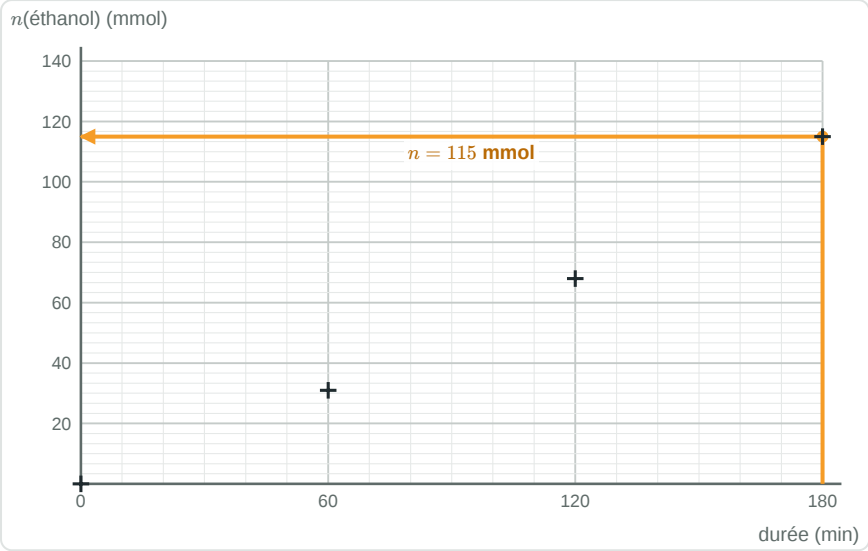
$v_{app}(\text{éthanol}) \approx 0{,}64$ mmol $\cdot$ L^{-1} $\cdot$ min^{-1} et $v_{disp}(\text{glucose}) \approx 0{,}18$ mmol $\cdot$ L^{-1} $\cdot$ min^{-1}

PIÈGE
Oublier le signe moins pour le réactif : une vitesse de disparition est positive. Garder la même unité de temps pour les deux vitesses, sinon le rapport demandé ensuite est faux.

COMPRENDRE
Une lecture graphique donne au mieux deux chiffres significatifs : on en garde deux. Selon la lecture (ou si l'on trace une droite moyenne), on peut trouver des valeurs voisines, par exemple 0,60 et 0,20.

À LA CALCULATRICE





1.3 · Quantité d'éthanol : lecture à 180 min

1.4 Calculer le rapport de ces deux vitesses et dire s'il est cohérent avec la modélisation proposée.

Données utiles $\Delta n(\text{éthanol}) = 115$ mmol et $|\Delta n(\text{glucose})| = 32$ mmol en 180 min (1.3)

$$\frac{v_{app}(\text{éthanol})}{v_{disp}(\text{glucose})} = \frac{115}{32} \approx 3{,}6$$

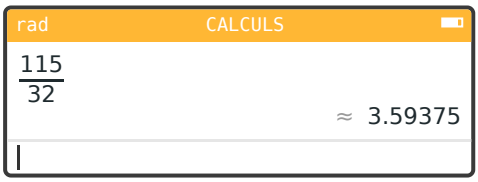
D'après l'équation (1), une mole de glucose consommée donne deux moles d'éthanol : l'éthanol devrait apparaître deux fois plus vite que le glucose ne disparaît, soit un rapport égal à 2.

Rapport $\approx 3{,}6$ au lieu de 2 : ce n'est pas cohérent avec la seule équation (1).

MÉTHODE

Les vitesses d'apparition et de disparition sont dans le rapport des nombres stœchiométriques : ici $v_{app}(\text{éthanol}) = 2\,v_{disp}(\text{glucose})$ si la réaction (1) est seule en jeu.

À LA CALCULATRICE



1.5 La vitesse de disparition du glucose est-elle plus élevée ou plus faible que celle attendue ? Proposer une explication liée à la composition de la pâte.

Données utiles $v_{app}(\text{éthanol}) = 0{,}64$ mmol · L^{-1} · min^{-1} et $v_{disp}(\text{glucose}) = 0{,}18$ mmol · L^{-1} · min^{-1} (1.3)

Avec l'équation (1), on attendrait $v_{disp}(\text{glucose}) = \frac{v_{app}(\text{éthanol})}{2} = \frac{0{,}64}{2} = 0{,}32$ mmol · L^{-1} · min^{-1}. La valeur mesurée, $0{,}18$ mmol · L^{-1} · min^{-1}, est plus petite.

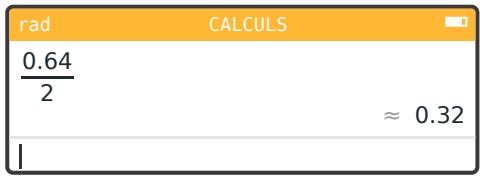
La pâte contient d'autres sucres que le glucose (saccharose, maltose) que la levure dégrade aussi : une partie de l'éthanol vient de ces sucres, sans consommer le glucose suivi sur le graphique.

Le glucose disparaît moins vite qu'attendu, car l'éthanol provient aussi des autres sucres de la pâte.

COMPRENDRE

Autre lecture possible du même constat : la dégradation de ces sucres peut aussi libérer du glucose, ce qui compense en partie celui qui est consommé.

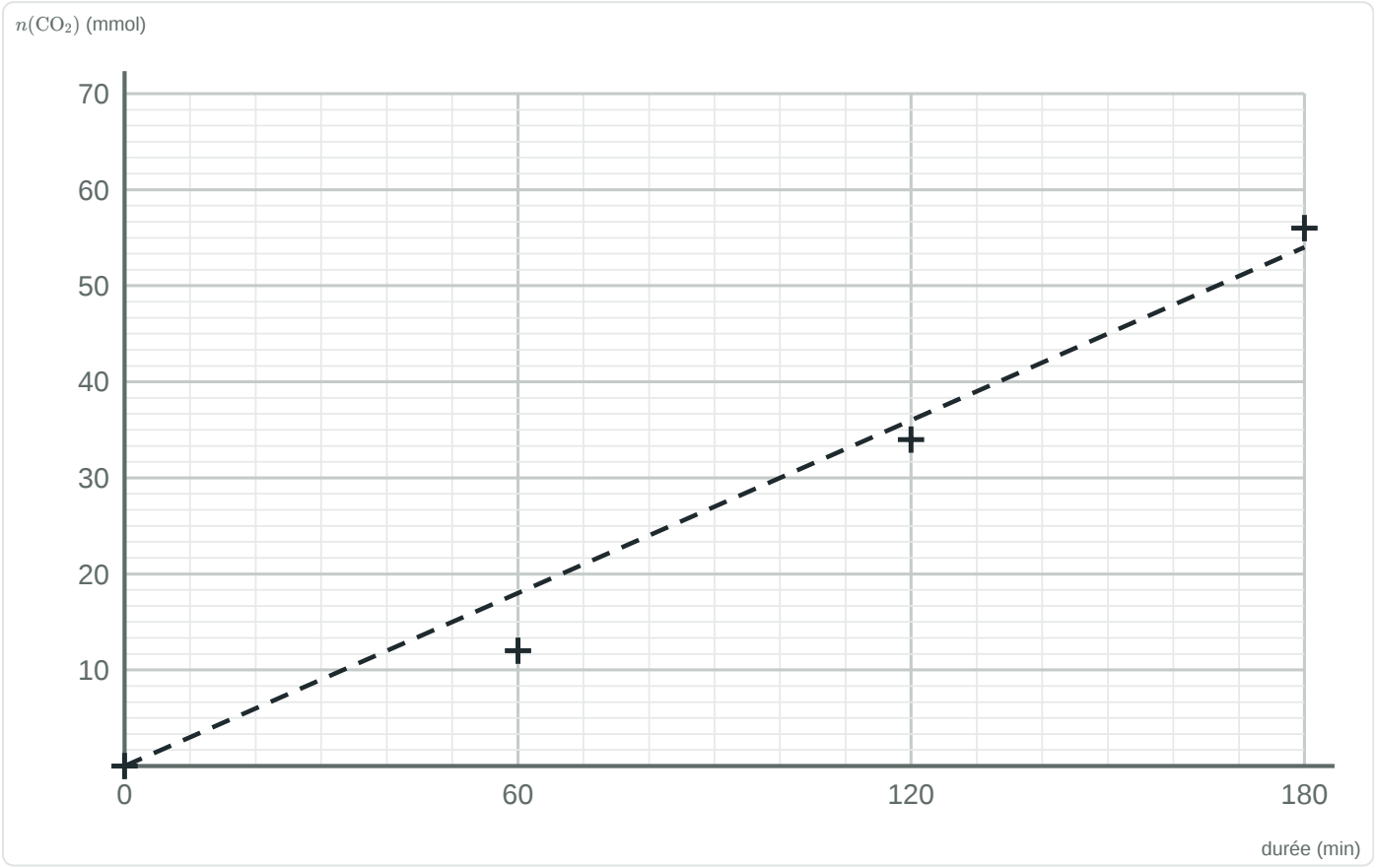
À LA CALCULATRICE



1.6.1 Parmi les deux modèles d'évolution de la quantité de dioxyde de carbone (évolution 1, évolution 2), indiquer celui qui représente le mieux les résultats expérimentaux.

Les points expérimentaux du dioxyde de carbone, (0 ; 0), (60 ; 12), (120 ; 34) et (180 ; 56), sont à peu près alignés sur une droite passant par l'origine : la quantité augmente régulièrement, sans ralentir en fin d'expérience.

C'est l'évolution 2 (droite) qui modélise le mieux les mesures.



1.6.1 · Points expérimentaux du dioxyde de carbone et droite passant par l'origine

1.6.2 Dans le cadre du modèle choisi, dire en justifiant si la vitesse d'apparition du dioxyde de carbone est constante ou non pendant l'expérience.

La vitesse volumique d'apparition est $v_{app}(CO_2) = \frac{1}{V} \times \frac{dn(CO_2)}{dt}$: elle est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(CO_2) = f(t)$.

Pour l'évolution 2, la courbe est une droite : ce coefficient directeur est le même à chaque instant.

La vitesse d'apparition du dioxyde de carbone est constante pendant toute l'expérience.

1.6.3 À partir de la définition d'une loi de vitesse d'ordre 1, expliquer qualitativement comment varie au cours du temps la vitesse d'apparition d'une espèce qui suit cette loi.

Une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à un réactif A si sa vitesse volumique est proportionnelle à la concentration de ce réactif : $v = k\,[\mathrm{A}]$, avec k constante.

Le réactif est consommé : $[\mathrm{A}]$ diminue au cours du temps, donc v diminue aussi. La vitesse d'apparition du produit, proportionnelle à v, suit la même évolution.

La vitesse d'apparition est maximale au début, puis diminue et tend vers zéro.

PIÈGE
Ordre 1 ne veut pas dire « vitesse constante ». C'est le rapport $\frac{v}{[\mathrm{A}]}$ qui est constant, pas la vitesse.

1.6.4 En raisonnant sur le coefficient directeur des tangentes aux courbes, expliquer laquelle des deux évolutions peut modéliser une loi de vitesse d'ordre 1.

La vitesse d'apparition à un instant donné est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe à cet instant.

- Évolution 1 : la tangente est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins ; elle est presque horizontale vers 180 min. La vitesse diminue au cours du temps.
- Évolution 2 : la tangente est confondue avec la droite, son coefficient directeur ne change pas. La vitesse est constante.

Seule l'évolution 1 peut correspondre à une loi de vitesse d'ordre 1.

1.6.5 En déduire si la production de dioxyde de carbone dans la pâte suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Les mesures sont décrites par l'évolution 2 (1.6.1), pour laquelle la vitesse d'apparition est constante (1.6.2). Or une loi d'ordre 1 impose une vitesse qui décroît (1.6.3), comme pour l'évolution 1 (1.6.4).

La production de dioxyde de carbone dans la pâte ne suit pas une loi de vitesse d'ordre 1.

2.1 Donner la relation entre le pH d'une solution et la concentration en ions oxonium, puis expliquer qualitativement pourquoi la production de dioxyde de carbone dans la pâte peut faire baisser le pH.

$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}\right)$ avec $c^\circ = 1\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, soit $[\mathrm{H_3O^+}] = c^\circ \times 10^{-\mathrm{pH}}$.

Le dioxyde de carbone produit se dissout dans l'eau de la pâte. Sous cette forme solvatée, c'est un acide : d'après l'équation (2), il réagit avec l'eau en formant des ions $\mathrm{H_3O^+}$.

$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{[\mathrm{H_3O^+}]}{c^\circ}\right)$; plus il se forme de $\mathrm{CO_2}$, plus $[\mathrm{H_3O^+}]$ augmente, donc plus le pH diminue.

COMPRENDRE
La fonction logarithme est croissante et la formule porte un signe moins : pH et $[\mathrm{H_3O^+}]$ varient en sens inverses.

2.2 Donner, à l'équilibre, la relation entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre. Exprimer cette constante en fonction des concentrations à l'équilibre.

À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : $Q_{r,\text{éq}} = K$.

Pour la réaction (2), dont la constante d'équilibre est la constante d'acidité K_A du couple :

$$K = K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \times c^\circ}$$

PIÈGE
L'eau est le solvant : elle n'apparaît pas dans l'expression. Les produits sont au numérateur, le réactif au dénominateur.

2.3 Justifier que les concentrations en ions H_3O^+ et HCO_3^- sont égales à l'équilibre.

La solution est préparée en apportant seulement du dioxyde de carbone solvaté dans l'eau : les ions HCO_3^- et H_3O^+ proviennent tous de la réaction (2), en négligeant les ions H_3O^+ dus à l'autoprotolyse de l'eau.

D'après l'équation (2), il se forme un ion H_3O^+ pour chaque ion HCO_3^- : les quantités formées sont égales, dans le même volume V.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}$$

MÉTHODE
Un tableau d'avancement donne le même résultat : à l'équilibre, $n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = x_{\text{éq}}$, donc les deux concentrations valent $\frac{x_{\text{éq}}}{V}$.

2.4 À l'aide de l'expression de la constante d'équilibre, déterminer la concentration en dioxyde de carbone solvaté à l'équilibre. Commenter.

Données utiles $\text{pH} = 5{,}8$; $\text{p}K_A = 6{,}37$; $c = 7{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Avec $[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$ (2.3) et $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \times c^\circ}$$

donc

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{K_A \times c^\circ} = c^\circ \times 10^{\text{p}K_A - 2\,\text{pH}}$$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} = 1 \times 10^{6{,}37 - 2\times 5{,}8} = 10^{-5{,}23} = 5{,}9 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

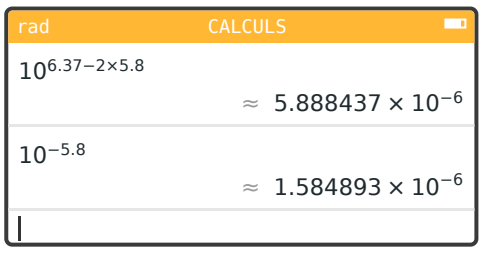
Commentaire : cette valeur est un peu inférieure à la concentration apportée $c = 7{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La plus grande partie du dioxyde de carbone solvaté n'a pas réagi avec l'eau : la transformation est limitée, c'est un acide faible.

$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \approx 5{,}9 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, proche de c mais plus petite.

PIÈGE
Oublier le carré : les deux ions ont la même concentration, le numérateur vaut $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$, d'où $10^{-2\,\text{pH}}$.

COMPRENDRE
Contrôle : $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} = 5{,}9 \times 10^{-6} + 1{,}6 \times 10^{-6} = 7{,}5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, voisin de c. L'écart vient du pH, connu à 0,1 près.

À LA CALCULATRICE



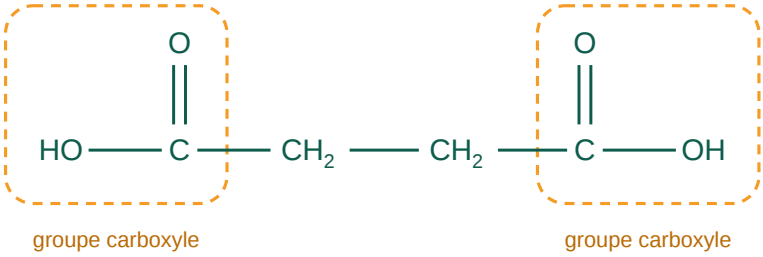
3.1 Représenter la formule semi-développée de l'acide succinique et justifier le terme « diacide ».

Formule semi-développée : $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (les deux groupes carboxyle sont détaillés sur la figure).

La molécule porte deux groupes carboxyle $-\text{COOH}$. Chacun peut céder un ion H^+ : la molécule peut donc céder deux ions H^+ successivement, ce qui correspond aux deux $\text{p}K_A$ donnés.

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$: deux groupes carboxyle, donc deux H^+ cessibles, c'est un diacide.

PIÈGE
Dans une formule semi-développée, seules les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas dessinées. Vérifier la formule brute : on doit retrouver $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$.



3.1 · Formule semi-développée de l'acide succinique : deux groupes carboxyle

3.2 Choisir, en justifiant, le nom officiel de l'acide succinique parmi : ① éthanoate d'éthyle, ② acide hexanoïque, ③ acide butanedioïque, ④ acide éthanedioïque.

La chaîne carbonée compte quatre atomes de carbone, atomes des groupes carboxyle compris : racine « butan- ». Elle porte deux fonctions acide carboxylique, une à chaque extrémité : terminaison « -dioïque », précédée du mot « acide ».

Les autres noms ne conviennent pas : ① est un ester, ② a six carbones et une seule fonction acide, ④ n'a que deux carbones.

Proposition ③ : acide butanedioïque.

3.3 Montrer que le spectre infrarouge fourni est cohérent avec l'acide succinique.

Données utiles $\mathrm{O-H}$ acide carboxylique : 2500 – 3200 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande large ; $\mathrm{C=O}$ acide : 1700 – 1725 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande forte ; $\mathrm{O-H}$ alcool : 3200 – 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$

Sur le spectre, on repère :

- une bande large et intense qui s'étend d'environ 2500 à 3200 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{O-H}$ d'un acide carboxylique ;
- une bande intense vers 1700 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison $\mathrm{C=O}$ d'un acide carboxylique.

Il n'y a pas de bande d'absorption entre 3200 et 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$: pas de groupe hydroxyle d'alcool.

Le spectre montre les liaisons $\mathrm{O-H}$ et $\mathrm{C=O}$ du groupe carboxyle, seul groupe caractéristique de l'acide succinique : il est cohérent.

MÉTHODE
Associer chaque bande à une liaison en citant son nombre d'onde, puis vérifier qu'aucune bande n'indique un groupe absent de la molécule.

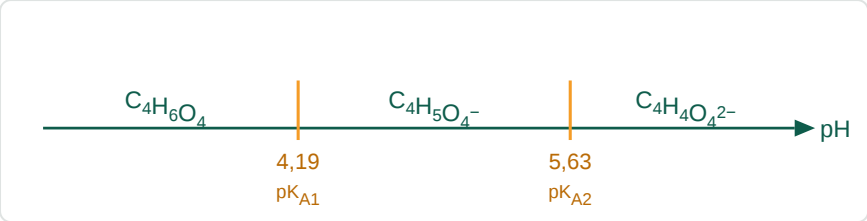
3.4 Établir le diagramme de prédominance des espèces acide-base issues de l'acide succinique qui peuvent être présentes dans la pâte.

Données utiles $\mathrm{p}K_{A1}(\mathrm{C_4H_6O_4/C_4H_5O_4^-}) = 4{,}19$; $\mathrm{p}K_{A2}(\mathrm{C_4H_5O_4^-/C_4H_4O_4^{2-}}) = 5{,}63$

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ et la base si $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$. On applique cette règle aux deux couples, sur un même axe gradué en pH (voir la figure).

$\mathrm{C_4H_6O_4}$ prédomine pour $\mathrm{pH} < 4{,}19$; $\mathrm{C_4H_5O_4^-}$ pour $4{,}19 < \mathrm{pH} < 5{,}63$; $\mathrm{C_4H_4O_4^{2-}}$ pour $\mathrm{pH} > 5{,}63$.

COMPRENDRE
Le pH de la pâte passe de 6,0 à 4,8 : l'espèce prédominante est d'abord $\mathrm{C_4H_4O_4^{2-}}$, puis $\mathrm{C_4H_5O_4^-}$ à la fin de la levée.



3.4 · Diagramme de prédominance des espèces issues de l'acide succinique

3.5 L'une de ces espèces est amphotère. L'identifier et justifier.

L'ion $C_4H_5O_4^-$ est la base du couple $C_4H_6O_4/C_4H_5O_4^-$: il peut capter un ion H^+. Il est aussi l'acide du couple $C_4H_5O_4^-/C_4H_4O_4^{2-}$: il peut céder un ion H^+.

L'espèce amphotère est $C_4H_5O_4^-$: elle est à la fois un acide et une base.

3.6 Déterminer la masse d'acide succinique à prélever pour préparer la solution par dissolution.

Données utiles $V = 50{,}0$ mL ; $c = 0{,}031\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 118{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

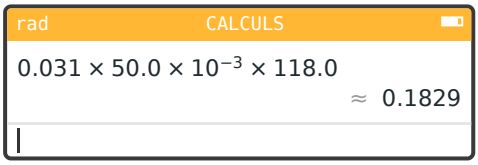
Quantité de matière à dissoudre : $n = c \times V$. Masse correspondante : $m = n \times M$, donc

$$m = c \times V \times M = 0{,}031 \times 50{,}0 \times 10^{-3} \times 118{,}0 = 0{,}18\ \text{g}$$

$m \approx 0{,}18$ g

PIÈGE
Laisser le volume en millilitres : il faut $V = 50{,}0 \times 10^{-3}$ L. Deux chiffres significatifs seulement, comme la concentration.

À LA CALCULATRICE



3.7 Écrire un protocole succinct pour préparer cette solution, en précisant le matériel et les étapes.

Données utiles $m = 0{,}18$ g (3.6)

Matériel : balance de précision, coupelle de pesée, spatule, entonnoir, fiole jaugée de 50,0 mL avec bouchon, pissette d'eau distillée.

- Poser la coupelle sur la balance, tarer, puis peser 0,18 g d'acide succinique solide avec la spatule.
- Verser le solide dans la fiole jaugée à l'aide de l'entonnoir ; rincer la coupelle et l'entonnoir à l'eau distillée en récupérant l'eau de rinçage dans la fiole.
- Remplir la fiole aux trois quarts d'eau distillée, boucher et agiter jusqu'à dissolution complète du solide.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser en retournant la fiole.

Pesée de 0,18 g, dissolution dans une fiole jaugée de 50,0 mL, ajustement au trait de jauge, homogénéisation.

PIÈGE
Ajuster au trait de jauge avant la fin de la dissolution, ou oublier de récupérer les eaux de rinçage : la concentration obtenue n'est plus celle voulue.

3.8 Expliquer pourquoi l'hypothèse d'un lien entre l'acidification de la pâte et la production d'acide succinique semble plausible.

Données utiles pH final de la pâte : environ 4,8 ; solution d'acide succinique : $\mathrm{pH} = 5{,}0$; solution de dioxyde de carbone : $\mathrm{pH} = 5{,}8$

Chaque solution test reproduit la concentration de l'acide dans la pâte en fin de levée. Celle de dioxyde de carbone a un pH de 5,8, nettement plus élevé que le pH final de la pâte (4,8) : le dioxyde de carbone seul n'explique pas l'acidification observée.

Celle d'acide succinique a un pH de 5,0, très proche de 4,8.

L'acide succinique suffit presque à amener le pH à la valeur mesurée dans la pâte : l'hypothèse est plausible.

COMPRENDRE

Une unité de pH en moins correspond à dix fois plus d'ions $\mathrm{H_3O^+}$: entre 5,8 et 4,8, l'écart est donc important.