

Devoir Libre 6 : À rendre pour le mardi 14 avril

- les réponses illisibles ne seront pas corrigées ;
- indiquez le numéro de chaque question traitée en respectant la numérotation de l'énoncé ;
- les exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre que vous souhaitez ;
- si vous constatez ce qui vous paraît être une erreur d'énoncé, vous l'indiquez dans votre copie et vous poursuivez votre rédaction, en précisant, le cas échéant, les initiatives que vous êtes amené à prendre.

Exercice 1 : Les acides dans le vin

Le vin est une boisson acide dont le pH est compris entre 2,70 et 3,70. Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles (certains sont présents dans le raisin et d'autres apparaissent au cours de l'élaboration du vin) dont six organiques sont les plus abondants :

- l'acide tartrique $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ de $\text{p}K_a$ 3,04 et 4,34 et de masse molaire $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide malique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ de $\text{p}K_a$ 3,46 et 5,14 et de masse molaire $134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide citrique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ de $\text{p}K_a$ 3,15, 4,71 et 6,41 et de masse molaire $192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide lactique $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ de $\text{p}K_a$ 3,90 et de masse molaire $90,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide succinique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ de $\text{p}K_a$ 4,16 et 5,61 et de masse molaire $118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide acétique CH_3-COOH de $\text{p}K_a$ 4,80 et de masse molaire $60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le contrôle des acides présents dans un vin est très important car ces acides conditionnent les qualités gustatives du vin, le pH quant à lui agit sur la stabilité du vin. On peut lire dans un traité d'œnologie :

« l'acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. Un excès d'acidité donne un vin trop nerveux, souvent maigre, alors qu'une carence en acidité donne un vin mou, de faible qualité ».

On étudie un vin rouge (Bordeaux Supérieur 2002) dont l'analyse fait apparaître les données suivantes :

acide tartrique	$2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide malique	$0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide citrique	$0,08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide lactique	$1,90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide succinique	$1,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide acétique	$0,03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acidité totale	$5,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

1. Acidité totale du vin

L'acidité totale d'un vin est la quantité n d'ions H_3O^+ libérable par litre de vin que l'on exprime en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de $50,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon de vin à tester à $\text{pH} = 7,00$.

On place un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de vin dans un bécher, le dosage s'effectue par suivi pH-métrique avec une solution de soude de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure le pH en fonction du volume v_s de soude versé et on obtient la courbe de la figure 1.

On observe une équivalence pour un volume de soude versé $v_e = 10,5 \text{ mL}$ correspondant à un $\text{pH}_e = 7,00$.

On donne la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: $K_e = 10^{-14}$.

1. Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage fait apparaître un seul saut de pH, justifier ce fait.
2. La courbe de dosage montre que ce vin peut être modélisé par une solution de monoacide faible AH de $\text{p}K_a = 4,00$. Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction de dosage. Calculer la constante d'équilibre K_r de cette réaction. Conclure.

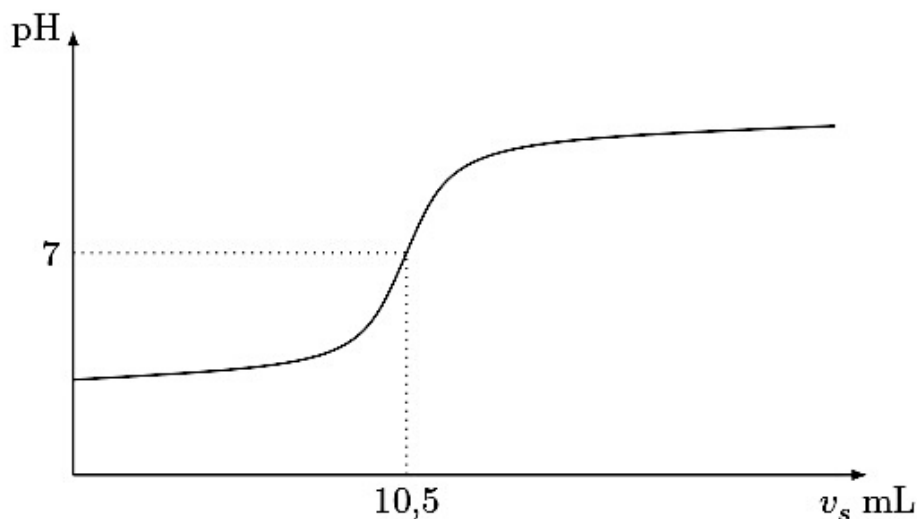


Figure 1

3. Pour quel volume de soude versé, le dosage est-il terminé ? En modélisant toujours les acides de ce vin par un monoacide faible AH de $pK_a = 4,00$, calculer n . Ce vin est-il commercialisable ?
4. Calculer le pH du vin étudié.
5. En France, l'acidité d'un vin est souvent exprimée en grammes d'acide sulfurique H_2SO_4 par litre. Par définition, un litre de vin à m grammes de H_2SO_4 nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution de H_2SO_4 préparé par dissociation de m grammes d'acide H_2SO_4 pur. Calculer l'acidité m (exprimée en $g \cdot L^{-1}$ d'acide sulfurique) en considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse molaire $98 g \cdot mol^{-1}$. Commenter.
6. Pour l'Union Européenne, l'acidité d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique par litre. Un litre de vin à m' grammes d'acide tartrique nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution d'acide tartrique préparée par dissociation de m' grammes d'acide tartrique pur. Calculer m' (exprimée en $g \cdot L^{-1}$ d'acide tartrique) en considérant que l'acide tartrique est un diacide fort.

2. Fermentation malolactique

On constate une faible concentration en acide malique alors qu'il est très présent dans le raisin (sa concentration y est supérieure à $3,00 g \cdot L^{-1}$). Ceci est dû à la fermentation malolactique, découverte dans les années 1960, qui est une transformation quasi-intégrale de l'acide malique $HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$ (noté H_2M) en acide lactique $CH_3-CH(OH)-COOH$ (noté HL), avec dégagement de dioxyde de carbone CO_2 .

Cette fermentation diminue l'acidité du vin et améliore ses qualités gustatives (de nouveaux arômes apparaissent et d'autres s'atténuent); de plus elle renforce sa couleur rouge. Mais si un vin est mis en bouteille alors que la fermentation malolactique n'est pas achevée, on ressent à la dégustation un certain pétilllement et quelques bulles peuvent apparaître dans le verre, peu après l'ouverture de la bouteille.

Avant de procéder à la mise en bouteille d'un vin, il est donc nécessaire de connaître le stade de cette fermentation. On s'intéresse à cette réaction chimique ainsi qu'à sa cinétique.

2.1. Acidité et fermentation

En regard des pK_a des différents acides présents dans le vin (liste non exhaustive) on peut voir que le vin est un système acido-basique complexe qui agit comme un système tampon puisque son pH est voisin des pK_a des principaux acides qui le constituent. On se propose d'étudier la variation du pH au cours de la fermentation malolactique; pour ce faire, on modélise le vin comme une solution aqueuse S contenant $2,24 g \cdot L^{-1}$ d'acide tartrique (noté H_2T) et $3,10 g \cdot L^{-1}$ d'acide malique (noté H_2M), dont le pH a été fixé à la valeur 3 par ajout d'une base forte concentrée.

7. Tracer les diagrammes de prédominances de ces deux acides.
8. Calculer les concentrations en mol/L dans la solution S , des trois espèces associées à l'acide tartrique : H_2T , HT^- et T^{2-} . On précisera les éventuelles approximations effectuées.

9. Même question pour les trois espèces associées à l'acide malique H_2M , HM^- et M^{2-} .
10. Écrire l'équation-bilan correspondant à la fermentation malolactique. En déduire qualitativement le sens de variation du pH de la solution S lors de cette fermentation. Quelle est l'influence de cette fermentation sur les qualités gustatives du vin ?
11. Quelle peut être la cause chimique des faits observés lors de l'ouverture d'une bouteille contenant un vin dont la fermentation malolactique n'était pas terminée à la mise en bouteille ?
12. La fermentation malolactique du vin étudié était-elle terminée lors de la mise en bouteille ?

2.2. Durée de la fermentation

On se propose maintenant d'étudier la cinétique de la fermentation malolactique pour savoir combien de temps il faut attendre avant la mise en bouteille à partir du moment où débute cette fermentation. La fermentation malolactique est une réaction d'ordre 1, de constante de vitesse $k_v = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

13. Déterminer $[\text{H}_2\text{M}](t)$.
14. Définir et calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Donner une estimation de la durée de la fermentation malolactique.
15. Combien de temps a duré la fermentation malolactique du vin étudié ?

Exercice 2 : La capacité thermique des gaz

Vous traiterez les questions 1 à 13 du sujet Physique II-MP 2017 du Concours commun Mines-Ponts.

Le sujet est à télécharger ici : <https://concoursminesponts.fr/Annales/>.

Aides :

- Q1 et Q2 : Aller jeter un coup d'œil au cours CH3. On prendra $E_p = 0$ à l'infini pour la courbe.
- Q3 : Un DL fait en M3 peut vous aider.
- Q7 : Appliquer le théorème du centre de masse à la molécule pour en déduire que G a un mouvement rectiligne uniforme.
- Q8 : Cette question est hors-programme et comporte une erreur : il faut remplacer E_ℓ par $-E_\ell$ dans la relation qu'il faut démontrer. Vous vous contenterez de vérifier que cela fonctionne si l'on prend $m = m_A + m_B$ et $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$.
- Q9 : je vous donne la décomposition de E_m (les plus courageux peuvent tenter de la démontrer) :

$$E_m = \left[\frac{1}{2} m v_G^2 \right] + \left[\frac{1}{2} \mu \ell^2 \left(\frac{d\vec{e}_r}{dt} \right)^2 \right] + \left[\frac{1}{2} \mu \dot{\ell}^2 + \frac{1}{2} k (\ell - \ell_e)^2 - E_\ell \right]$$

et vous demande de dire à quel terme correspond E_{tra} , E_{vib} et E_{rot} .