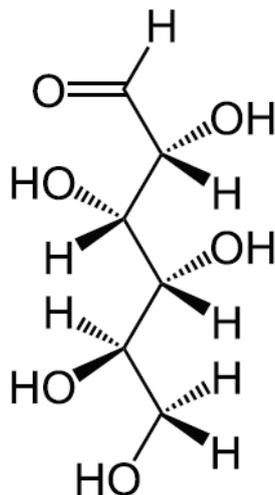


DS 04 : Transformations de la matière

Durée : 2h

I) Champagne ! [Concours général filière S 2016]

Les levures naturellement présentes dans la peau du raisin permettent, après le pressurage, la transformation des sucres en alcool. Ce phénomène de fermentation est connu depuis fort longtemps, mais c'est Pasteur qui a démontré qu'il ne s'agissait pas d'une simple oxydation des sucres, mais bien d'une fermentation anaérobie : sans consommation de dioxygène, les levures transforment en éthanol (C_2H_5OH) le glucose et le fructose du jus de raisin, avec production de dioxyde de carbone (CO_2). La molécule de D-glucose est représentée ci-dessous.



1. Identifier les atomes de carbone asymétriques de la molécule de D-glucose.
2. Représenter une molécule énantiomère et une molécule diastéréoisomère du D-glucose.
3. Equilibrer l'équation de la réaction traduisant la fermentation alcoolique subie par le glucose :



4. Déterminer le nombre de molécules d'éthanol présent dans 100 mL de champagne à un degré alcoolique de 11°. On précise que le degré alcoolique d'un vin est le volume (exprimé en mL) d'éthanol pur présent dans 100mL de vin.
5. En supposant la réaction précédente totale, déterminer la concentration massique en glucose ($C_6H_{12}O_6$) à du jus de raisin nécessaire à l'obtention d'un degré alcoolique de 11°.
6. Si l'on pouvait le récupérer en totalité, quel volume de dioxyde de carbone serait obtenu lors de la fermentation d'un litre de ce jus de raisin dans ces conditions ? On prendra pour l'application numérique $P = 1,00$ bar et $T = 20$ °C
7. En réalité, lorsqu'on vinifie, il faut en moyenne 17 g de sucre par litre de jus de raisin pour obtenir 1° d'alcool.
Évaluer le rendement moyen de la fermentation alcoolique.
8. Proposer une interprétation à la miscibilité de l'éthanol avec l'eau.

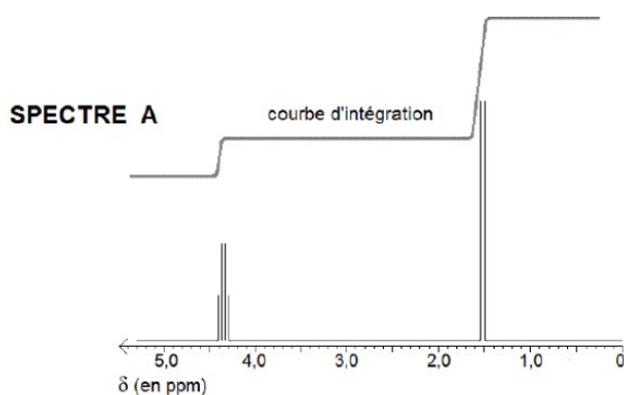
Après la fermentation alcoolique, la fermentation malolactique (FML) est une étape importante pour le vigneron et doit être contrôlée. Les bactéries *Oenococcus oeni* permettent la transformation de l'acide malique $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$ en acide lactique $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ avec dégagement de dioxyde de carbone CO_2 , ce qui a plusieurs conséquences :

- la réduction de l'acidité du vin (le pH après FML est en général compris entre 2,70 et 3,70) ;
- l'amélioration des qualités organoleptiques par diminution des arômes végétaux (herbe fraîche, pomme granny,..) liés à l'acide malique.

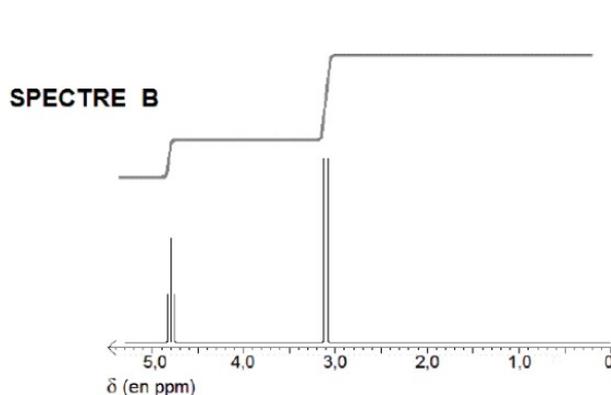
9. Donner le nom de l'acide lactique en nomenclature systématique.

10. Écrire l'équation de la réaction de FML. Préciser le rôle possible des bactéries.

11. Les spectres de RMN du proton de l'acide lactique et de l'acide malique, enregistrés dans des conditions permettant de masquer les pics relatifs aux atomes d'hydrogène liés à des atomes d'oxygène, sont représentés ci-dessous. Attribuer chaque spectre en justifiant.



Quadruplet et doublet



Triplet et doublet

Données :

Masses molaires atomiques usuelles :

- Hydrogène : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g/mol}$.
- Carbone : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol}$.
- Oxygène : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g/mol}$.

Masses volumiques :

- Eau : $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ g/mL}$.
- Ethanol : $\rho(\text{éthanol}) = 0,79 \text{ g/mL}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$.

II) La seconde fermentation du champagne [Concours général filière STL 2016]

La prise de mousse consiste à poursuivre la fermentation alcoolique d'un vin de base dans une bouteille scellée. Au cours de cette fermentation au sein de caves à 12 °C, la réaction mise en jeu est identique à celle de la première fermentation. L'objectif de cette partie est de calculer rigoureusement les quantités de produits formés par la réaction de seconde fermentation dans la bouteille scellée.

Evolution de la composition du vin de champagne lors de la prise de mousse

Vin de base :

- 2 g.L⁻¹ de sucre
- 11° d'alcool
- Concentration en CO₂ négligeable.

Prise de mousse :

On scelle dans une bouteille de 750 mL :

- 730 mL de vin de base
- 20 mL de liqueur de tirage (850 g.L⁻¹ de sucre + levures)
- 25 mL d'air

Vin après prise de mousse :

- 3 g.L⁻¹ de sucre résiduel
- Volumes de liquide et de gaz respectivement de 750 mL et 25 mL dans la bouteille.

Degré d'alcool

Le titre alcoométrique volumique (TAV), aussi appelé degré alcoolique, est la proportion d'alcool, c'est-à-dire d'éthanol, dans une boisson alcoolisée. Ce titre est le rapport entre le volume d'alcool, à la température de 20 °C, contenu dans le mélange et le volume total de ce mélange à cette même température. L'unité utilisée pour exprimer le titre est le pourcentage volumique (% vol)

Masses molaires moléculaires (en g.mol⁻¹)

Glucose : 180

Ethanol : 46

Dioxyde de carbone : 44

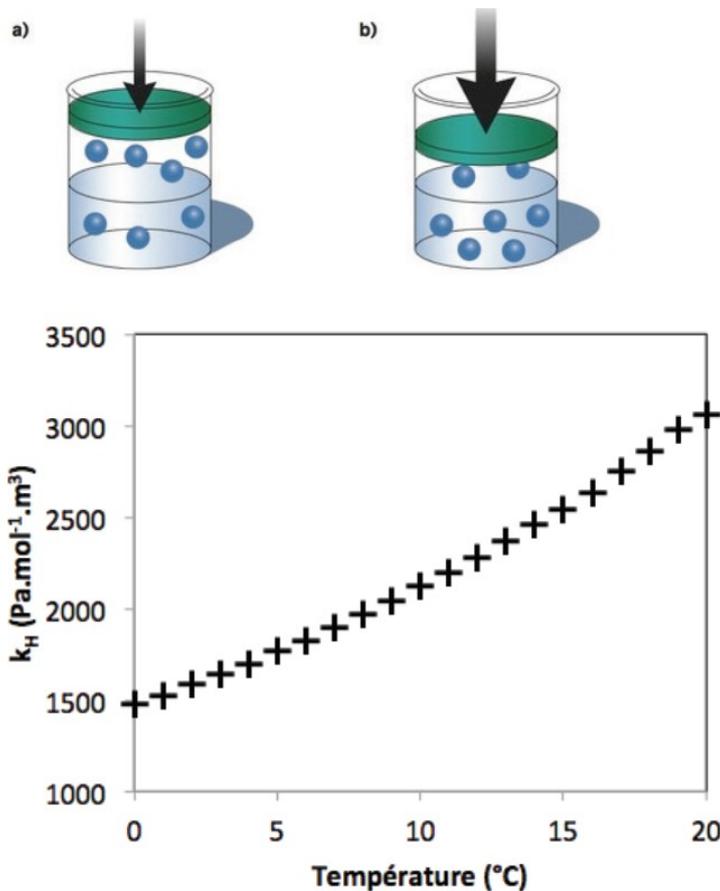
Eau : 18

Loi de Henry

La concentration c_A d'un gaz A en solution, en équilibre avec une atmosphère contenant ce gaz, est proportionnelle à la pression partielle P_A de ce gaz : $P_A = k_H \cdot c_A$

La constante de proportionnalité k_H est appelée constante de Henry. Elle dépend de la nature du gaz A, du solvant et de la température.

Le graphique ci-dessous représente les valeurs de la constante de Henry k_H pour le dioxyde de carbone dans une solution de champagne, à différentes températures. La loi de Henry peut être comprise qualitativement en considérant l'équilibre d'un gaz au-dessus d'un liquide dans une enceinte où la pression est imposée à l'aide d'un piston. Si le piston impose une faible pression sur le gaz au-dessus du liquide, peu de molécules se retrouveront en solution (schéma a). En revanche, si on accroît la pression en poussant le piston, les molécules se dissoudront davantage dans le liquide (schéma b).



Evolution de la constante de Henry en fonction de la température pour le CO_2

- 1) Déterminer la quantité de matière de sucre (glucose) ajoutée lors de la prise de mousse.
- 2) Déterminer la quantité de matière de sucre consommée par la fermentation alcoolique pendant la prise de mousse ?
- 3) Estimer la valeur du degré d'alcool du champagne après la prise de mousse. On rappelle que lors de la fermentation, 1 mole de glucose forme 2 moles d'éthanol.

Donnée : $\rho(\text{éthanol}) = 0,79 \text{ g/mL}$.

4) La masse de sang chez un être humain représente en moyenne 8 % de sa masse corporelle. En considérant que tout l'alcool ingéré passe dans le sang, estimer l'alcoolémie (en grammes d'alcool par litre de sang) atteinte pour une femme de 60 kg ayant bu une coupe de 10 cL de ce champagne à 12,1°.

Donnée : $\rho(\text{sang humain}) = 1,06 \text{ g/mL}$.

5) En réalité, seule une fraction de l'alcool passe dans le sang. Ainsi, il faut multiplier le résultat précédent par un facteur 0,134 pour une femme et 0,117 pour un homme. Ce calcul connu sous le nom de formule de Widmark est très approché puisqu'il ne prend pas en compte la spécificité de chaque organisme dans son assimilation de l'alcool. Estimer le nombre de coupes de champagne de 10 cL qu'une femme de 60 kg peut boire avant de prendre la route, sachant que son alcoolémie doit impérativement être inférieure à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

6) Grâce à la loi de Henry, et en considérant le dioxyde de carbone comme un gaz parfait, établir la relation liant la quantité de matière n_g de CO_2 contenue dans les 2,5 cL de gaz au-dessus du liquide et la quantité de matière n_{aq} de CO_2 dissoute dans le champagne.

7) Pour une concentration molaire en dioxyde de carbone de 12g/L dans le champagne, déterminer la pression du gaz de la bouteille conservée à $T = 12 \text{ °C}$.

8) L'étape qui suit la prise de mousse est le dégorgement. Pour la réaliser, on expulse les levures par le goulot grâce à la surpression. En pratique, lors de cette étape, la totalité du CO_2 présent dans le gaz de la bouteille est perdue. Après le dégorgement, on scelle à nouveau la bouteille, le volume de liquide restant constant (75 cL).

Estimer la nouvelle valeur de la pression du gaz de la bouteille après cette étape.

III) Le dibrome [Mines PSI 2012]

A température ambiante, le dibrome de formule Br_2 est un liquide brun -orangé très volatil dégageant des vapeurs toxiques de même couleur.

Le dibrome dans ses différents états

- 1- Déterminer la configuration électronique de l'atome de brome à l'état fondamental. Indiquer les électrons de valence.
- 2- En déduire la position du brome dans la classification périodique. A quelle famille chimique appartient-il ? Citer un autre élément appartenant à la même famille.
- 3- Citer deux propriétés communes aux éléments appartenant à cette famille chimique.
- 4- Proposer une formule de Lewis pour la molécule de dibrome.
- 5- Justifier la couleur du dibrome en vous servant de son spectre d'absorption, donné ci -après.

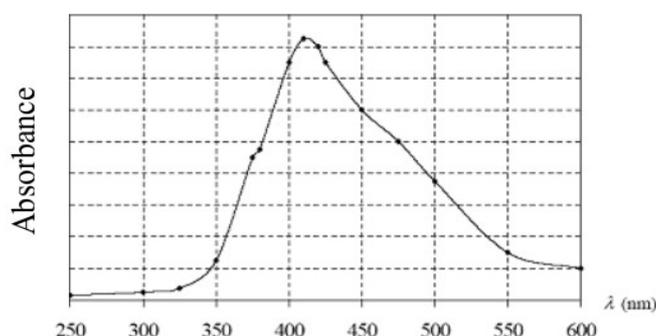
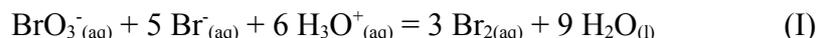


Figure 1: spectre d'absorption du dibrome gazeux

Etude cinétique d'une réaction de synthèse du dibrome en laboratoire

Le dibrome peut être synthétisé en laboratoire en faisant réagir du bromate de sodium (NaBrO_3) et du bromure de sodium (NaBr). L'équation de la réaction est la suivante :



L'étude cinétique de la réaction (I) montre que la réaction admet un ordre vis-à-vis de chacun des réactifs. On se propose de déterminer les ordres partiels de réaction ainsi que la constante de vitesse.

On notera respectivement a , b et c les ordres partiels des espèces $\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, et k la constante de vitesse de la réaction. On considérera que les ordres restent inchangés tout au long de la réaction.

6- Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction des concentrations des espèces considérées, des ordres partiels et de la constante de vitesse.

Une première expérience est réalisée à 0°C à partir des concentrations initiales suivante :

- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $[\text{Br}^-]_0 = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

L'évolution de la concentration en ions BrO_3^- (que l'on notera C par commodité) en fonction du temps est représentée sur la figure 2.

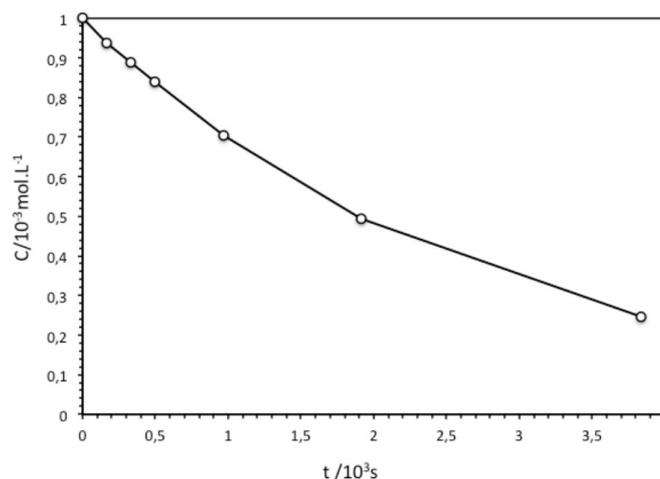


Figure 2 : Evolution de la concentration en ions bromate (mmol.L^{-1}) en fonction du temps (10^3s)

7- Commenter les concentrations choisies pour réaliser cette expérience. Quelle approximation peut-on effectuer ? Sous quelle forme peut-on simplifier l'expression de la vitesse volumique de la réaction donnée à la question précédente ?

8- Définir et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction relatif aux ions bromate.

9- Rappeler la relation reliant la concentration en ions bromate et le temps dans le cas où la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions bromate. Même question si la réaction est d'ordre 2 par rapport aux ions bromate.

10- En vous servant des figures 3 et 4 ci-après, en déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions bromate. Justifier.

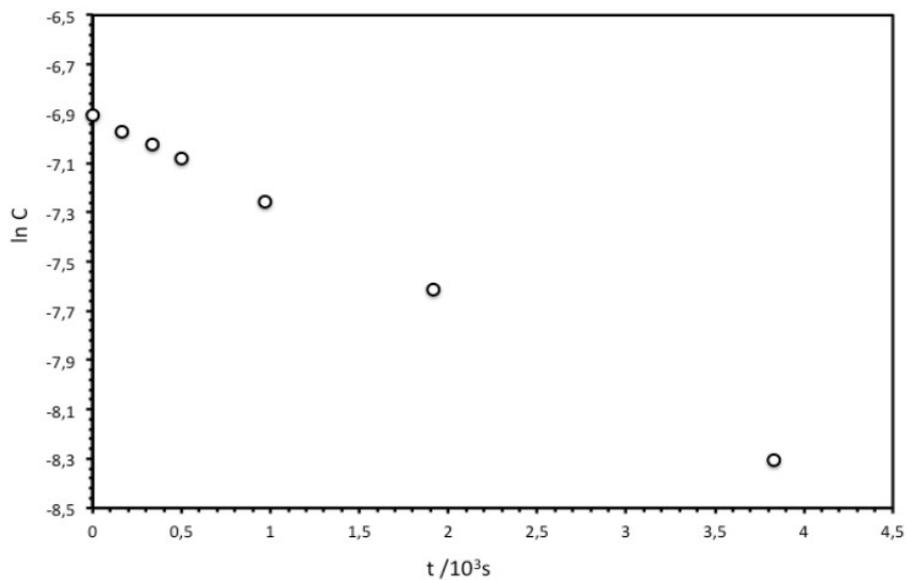


Figure 3 : Evolution du logarithme de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

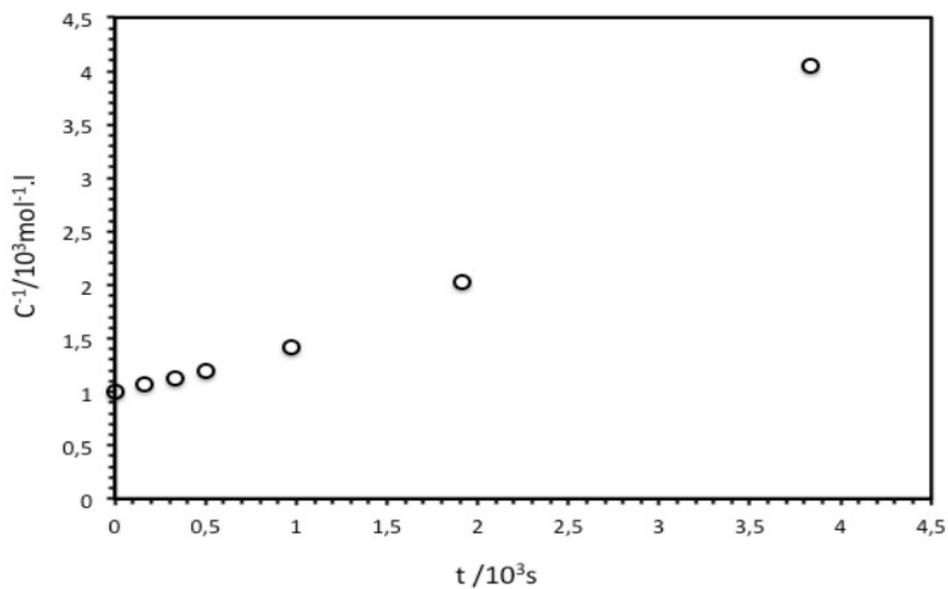


Figure 4 : Evolution de l'inverse de la concentration en ions bromate en fonction du temps (10^3s).

Données :

- $Z(\text{Br}) = 35$
- Cercle chromatique simplifié :

