

Centrale-Supélec 2014, Filière PSI, épreuve de Physique-Chimie

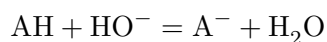
Corrigé proposé par JPh Caniparoli ; pour me contacter (erreurs, ...) : artefact.act@wanadoo.fr

I Préliminaires : Acidité totale du vin

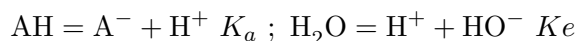
I.A –

Les différents pK_a sont tous compris entre 3,04 et 6,41, donc insuffisamment séparés pour donner des sauts de pH individuels.

I.B –



Cet équilibre est la superposition des équilibres



donc

$$K_r = \frac{K_a}{K_e} = 10^{10} \gg 1$$

La réaction de dosage est totale.

I.C –

Le dosage est terminé lorsque le pH atteint 7,00, donc d'après l'énoncé à l'équivalence :

$$V = V_{eq} = 10,5 \text{ mL}$$

D'après l'équation-bilan, à l'équivalence $nV = C_0 v_e$

$$n = C_0 \frac{v_e}{V} = 105 \text{ mmol L}^{-1}$$

Le vin est donc commercialisable (acidité supérieure à 50 mmol L^{-1}).

Remarques : On peut raisonner à partir des équations de la solution à la fin du dosage :

$$pH = 7,00 : [H^+] = [HO^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

neutralité de la solution

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [HO^-] : [A^-] = [Na^+] = C_0 \frac{v_e}{V + v_e}$$

équilibre acido-basique

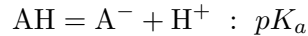
$$\frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = K_a ; [AH] = \frac{[A^-][H^+]}{K_a}$$

conservation de la matière, en tenant compte de la dilution

$$n = \frac{V + v_e}{V} ([AH] + [A^-]) = C_0 \frac{v_e}{V} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = 105 \text{ mmol L}^{-1}$$

à l'équivalence le pH vaut réalité 8,5. Cependant la détermination du volume à l'équivalence n'est pas affectée, car la pente de la courbe de dosage est très élevée.

Le pH du vin se calcule comme celui d'un acide faible : en ne considérant que la réaction acido-basique



supposée d'avancement faible, $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = h$, $[\text{AH}] = n - h \approx h$, soit à l'équilibre

$$K_a = \frac{h^2}{n} ; h^2 = K_a n$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log n) = 2,49$$

Les approximations sont valides

$$\frac{h}{n} = 3,1 \cdot 10^{-2} \ll 1 ; \frac{[\text{HO}^-]}{h} \approx 1 \cdot 10^{-10} \ll 1$$

I.D –

L'acidité exprimée en acide sulfurique (diacide) vaut

$$m = \mathcal{M}(\text{H}_2\text{SO}_4) \frac{n}{2} = 5,14 \text{ g L}^{-1}$$

I.E –

Le calcul est identique au calcul précédent

$$m' = \mathcal{M} \frac{n}{2} = 7,87 \text{ g L}^{-1}$$

II Chromatographie en phase liquide

II.A – Étude d'un écoulement

II.A.1)

Erreur typographique : la dérivée par rapport au temps est une dérivée partielle.

Pour une particule de fluide donnée, les différents termes de l'équation de Navier-Stokes représentent :

- $\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$: l'accélération volumique locale associée au caractère non permanent de l'écoulement ;
- $\rho \left(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \right) \vec{v}$: l'accélération volumique convective associée au caractère non uniforme de l'écoulement ;
- $-\overrightarrow{\text{grad}} P$: l'équivalent volumique des forces de pression subies par la particule ;
- $\eta \Delta \vec{v}$: l'équivalent volumique des forces visqueuses subies par la particule.

II.A.2)

- l'écoulement est stationnaire, donc le champ des vitesses est indépendant du temps, et laminaire : $\vec{v} = \vec{v}(M)$;
- l'écoulement se fait selon l'axe Oz de la canalisation : $\vec{v} = v \vec{u}_z$;
- il y a symétrie de révolution autour de l'axe de la canalisation : $\vec{v} = v(r, z) \vec{u}_z$;

– l'écoulement est incompressible :

$$0 = \operatorname{div} \vec{v} = \frac{\partial v}{\partial z} ; v(r, z) = v(r)$$

Par conséquent le champ de vitesses est de la forme

$$\vec{v} = v(r)\vec{u}_z$$

et le terme d'accélération s'annule

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \right) \vec{v} = \vec{0} + v \frac{\partial v}{\partial z} \vec{u}_z = \vec{0}$$

L'équation de Navier-Stokes prend bien la forme simplifiée

$$\overrightarrow{\operatorname{grad}} P = \eta \Delta \vec{v}$$

II.A.3)

expression du Laplacien vectoriel fautive, heureusement sans conséquence pour la suite, car les termes non nuls pour le champ $v(r)\vec{u}_s$ sont corrects

$$\Delta (v(r)\vec{u}_z) = (\Delta v(r)) \vec{u}_z = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \vec{u}_z$$

D'autre part

$$\overrightarrow{\operatorname{grad}} P = \frac{\partial P}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{\partial P}{\partial z} \vec{u}_z$$

La projection de l'équation de Navier-Stokes en base cylindriques conduit alors aux trois équations scalaires

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 0 ; \frac{\partial P}{\partial \theta} = 0 ; \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right)$$

D'après les deux premières équations, et en se rappelant que le régime est stationnaire P ne dépend que de la variable z : $P(z)$.

La troisième équation s'écrit

$$\frac{dP}{dz} = \frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = C$$

car l'équation obtenue est une équation à variables séparées : on obtient ainsi deux équations différentielles ordinaires en $P(z)$ et en $v(r)$. La première montre que $\frac{dP}{dz}$ est une constante, et s'intègre directement en

$$P(\ell) - P(0) = P_2 - P_1 = C = -\Delta P = C\ell = \frac{dP}{dz}\ell$$

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{\Delta P}{\ell}$$

puis

$$P(z) - P_1 = Cz = -\Delta P \frac{z}{\ell}$$

$$P(z) = P_1 - \Delta P \frac{z}{\ell}$$

II.A.4)

L'équation en $v(r)$ s'écrit

$$\frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = -\frac{\Delta P}{\ell} ; \quad \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = -\frac{\Delta P}{\eta \ell} r$$

Puis par intégration successives

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{\Delta P}{\eta \ell} \frac{r^2}{2} + A ; \quad \frac{dv}{dr} = -\frac{\Delta P}{\eta \ell} \frac{r}{2} + \frac{B}{r} ; \quad v = -\frac{\Delta P}{\eta \ell} \frac{r^2}{4} + A \ln r + B$$

- le champ de vitesse ne diverge pas en $r = 0$: $A = 0$;
- la condition de non glissement du fluide visqueux sur les parois de la canalisation s'écrit $v(r = a) = 0$, soit

$$B = \frac{\Delta P}{\eta \ell} \frac{a^2}{4}$$

Le champ de vitesse a pour expression

$$\vec{v} = \frac{\Delta P}{4\eta \ell} (a^2 - r^2)$$

II.A.5)

Le débit volumique calculé à travers une section droite de la canalisation, s'écrit

$$D_v = \iint_{\Sigma} \vec{v} \cdot dS \vec{u}_z = \int_0^{d/2} \frac{\Delta P}{4\eta \ell} (a^2 - r^2) 2\pi r dr = \frac{\pi \Delta P}{2\eta \ell} \left[\left(\frac{d}{2} \right)^2 \frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^{d/2} = \frac{\pi \Delta P d^4}{128\eta \ell}$$

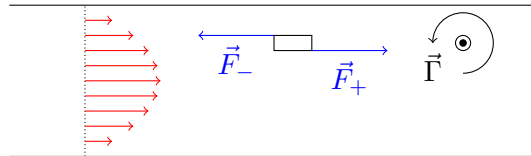
d'où, avec $S = \pi d^2/4$

$$v_d = \frac{D_v}{S} = \frac{d^2 \Delta P}{32\eta \ell}$$

II.A.6)

$$\text{rot } \vec{v} = -\frac{dv}{dr} \vec{u}_\theta = \frac{\Delta P}{2\eta \ell} r \vec{u}_\theta \neq \vec{0}$$

L'écoulement n'est pas irrotationnel à cause des forces de cisaillement qui tendent à exercer un moment sur les particules de fluide car couches externes plus lentes que les couches internes freinent celles-ci, de sorte que la particule de fluide représentée ci-dessous subit une force opposée au sens de l'écoulement sur sa face externe et dans le sens de l'écoulement sur sa face interne. Le couple résultant est colinéaire et de même sens que le vecteur tourbillon.



II.A.7)

- le débit volumique a pour valeur

$$D_v = \frac{D_m}{\rho} = \frac{m}{\rho\tau} = 7,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ S}^{-1}$$

- la détermination exacte de la pression à l'entrée du tube n'est pas possible. Son ordre de grandeur est donné par la relation hydrostatique

$$P = P_{\text{atm}} + \rho gh$$

(le récipient est en contact avec l'atmosphère)

- à la sortie du tube l'écoulement est libre, $P = P_{\text{atm}}$, donc

$$\Delta P = \rho gh = 1,96 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

- La loi de Poiseuille permet alors la détermination de la viscosité

$$\eta = \frac{\pi d^4 \Delta P}{128 D_v \ell} = \frac{\pi g d^4 \rho^2 \tau h}{128 m \ell} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ Pl}$$

En accord avec la valeur de l'énoncé.

- on peut penser à appliquer la relation de Bernoulli sur une ligne de courant entre la surface libre du récipient et l'entrée du tube. Cependant l'hypothèse d'un écoulement parfait est critiquable au voisinage de l'entrée du tube, et l'écoulement n'est pas uniforme dans les sections droites du tube. Si on considère la ligne de courant arrivant sur l'axe du tube, le terme correctif vaut

$$-\frac{\rho v(r=0)^2}{2} = -2\rho v_d^2 = -2\rho \left(\frac{D_v}{S}\right)^2 = -6,8 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

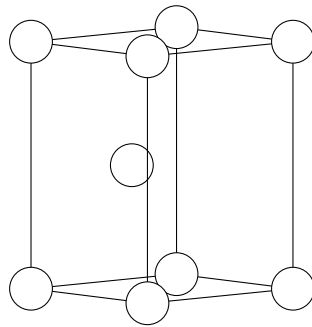
Cette correction n'est donc pas négligeable devant la valeur précédente $\Delta P = 1,96 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

La viscosité de la solution acide est 10% plus élevée que celle de l'eau.

L'augmentation de viscosité peut sans doute s'expliquer par des interactions attractives fortes entre molécules d'acide et d'eau.

II.B – Porosité de la colonne

II.B.1)



Le schéma montre que la bille située à l'intérieur de la maille a 3 plus proches voisins dans chacun des plans situés au-dessus et au-dessous. Dans son plan elle a 6 plus proches voisins arrangés en un hexagone dont elle occupe le centre. Donc chaque bille a au total 12 plus proches voisins :

coordination : 12

II.B.2)

La compacité est le rapport entre le volume occupé par les billes de la maille assimilées à des sphères dures tangentes entre elles et le volume total de la maille. Les atomes situés au coin de la maille sont partagés pour moitié entre 12 mailles adjacentes, pour moitié entre 6 mailles adjacentes, soit au total, en comptant la bille située à l'intérieur de la maille

$$\frac{4}{12} + \frac{4}{6} + 1 = 2 \text{ atomes par maille ; } Z = 2$$

qui occupent un volume

$$V_{\text{bille}} = 2 \times \frac{4\pi R^3}{3}$$

Les billes sont tangentes, donc les deux triangles équilatéraux accolés constituant la base de la maille ont pour côté $c = 2R$, et la base a pour surface, d'après les données

$$s = 2 \frac{c^2 \sqrt{3}}{4} = 2R^2 \sqrt{3}$$

La hauteur de la maille est le double de la hauteur du tétraèdre formé par 3 atomes de la base et l'atome central

$$h = 2c \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{4R\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

Par conséquent

$$V_{\text{maille}} = 8\sqrt{2}R^3$$

et la compacité a pour valeur

$$C = \frac{V_{\text{bille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

Valeur classique de la compacité d'une structure compacte.

II.B.3)

La compacité de la structure peut être définie par

$$C = \frac{V_{\text{billes}}}{V_{\text{colonne}}} = \frac{N \times 4\pi R^3/3}{L\pi D^2/4} = N \frac{16R^3}{3LD^2}$$

soit

$$N = \frac{3CLD^2}{16R^3} = 1,4 \cdot 10^9$$

II.C – Écoulement dans la colonne

II.C.1)

$$u = \frac{L}{t_m} = \text{m s}^{-1} \ll v_d$$

Les deux tubes ayant des diamètres comparables, on en déduit que la présence des billes ralentit très fortement l'écoulement.

II.C.2)

La question est imprécise, car on ne sait pas s'il s'agit de débit massique ou volumique. Cependant en lisant la question II.C.4, on sait que A est homogène à une surface, et que le débit considéré est donc un débit volumique.

Sachant que D_p est un débit volumique, et en comparant les expressions de D_p et D_v donné par la loi de Poiseuille

$$\frac{D_p}{D_v} = \frac{128AD^2\ell}{4d^4L}$$

qui sans dimension, on déduit que la porosité A a la dimension du rapport d^4/D^2 donc d'une surface.

II.C.3)

On écrit la loi de Darcy sous la forme équivalente de Poiseuille

$$D_p = \frac{A}{\eta} \frac{\pi D^2 \Delta P}{4L} = \frac{\pi D^4 \Delta P}{128\eta_a L}$$

d'où

$$\eta_a = \frac{D^2}{32A} \eta$$

II.C.4)

$$\eta_a = \frac{\alpha C D^2}{128 R^2} \eta = 1,59 \cdot 10^7 \eta = 17,8 \cdot 10^3 \text{ Pl} \gg \eta$$

La présence des billes conduit à une augmentation très importante de la viscosité apparente, car l'écoulement se fait à travers des pores dont le diamètre moyen est de l'ordre de R et dont le nombre est de l'ordre du rapport de la section de la colonne à la section d'une bille, soit D^2/R^2 . SI la loi de Poiseuille s'applique à un pore, le débit à travers un pore varie comme R^4 , tandis que le débit total est proportionnel au nombre total de pores, soit une variation globale du débit en $R^2 D^2$, cohérente avec l'expression de D_p , et qui décroît rapidement lorsque le rayon R des billes décroît.

II.C.5)

En assimilant la vitesse linéaire moyenne u dans la colonne, qui est la seule donnée sur l'écoulement dans la colonne à la vitesse débitante associée à la loi de Poiseuille équivalente à la loi de Darcy, obtenue à la question II.A.5)

$$u = \frac{D^2 \Delta P}{32\eta_a L}$$

$$\Delta P = \frac{32\eta_a L u}{D^2} = 77,9 \text{ bar} \approx \Delta P_{\text{constructeur}}$$

II.C.6)

Un analyte progresse dans la colonne à la vitesse moyenne u_a , donc le temps mis à traverser la colonne de longueur L vaut

$$t_r = \frac{L}{u_a}$$

D'après la question précédente, et en exprimant $\eta_a = \eta \frac{\alpha C D^2}{128 R^2}$ (question II.C.4)

$$u_a = \frac{D^2 \Delta P}{32 \eta_a L} = \frac{4 R^2 \Delta P}{\alpha C \eta L}$$

soit

$$t_r = \frac{\alpha C \eta L^2}{4 R^2 \Delta P}$$

Les temps de rétention des différents composés ne diffèrent que par le facteur α , donc en utilisant le temps de rétention $t_m = 216$ s de la phase mobile donnée dans l'énoncé, et $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8320$

$$t_r = \frac{\alpha}{\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4)} t_m$$

D'où les différents temps de rétention

	acide	tartrique	malique	citrique	lactique	succinique	acétique
t_r (s)		241	282	477	315	472	346

III Le détecteur

III.A – Propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu

III.A.1)

- l'onde est progressive selon les x croissants. Sur un plan d'onde $x = x_0$, le champ est uniforme : l'onde est plane
- le champ électrique est porté par $\vec{u}_z$: l'onde est polarisée rectilignement selon $\vec{u}_z$.

III.A.2)

$\lambda = 210$ nm correspond au domaine UV.

III.A.3)

La permittivité du milieu est donnée en notation complexe, il faut donc utiliser la notation complexe en transformant les dérivées partielles.

$$\vec{\text{rot}} \underline{E}(x, t) \vec{u}_z = -\frac{\partial \underline{E}}{\partial x} \vec{u}_y = j \underline{k} \cdot \underline{E} \vec{u}_y$$

donc l'équation de Maxwell-Faraday devient

$$-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{\text{rot}} \vec{E} = j \underline{k} \cdot \underline{E} \vec{u}_y = j \underline{k} E_0 e^{j(\omega t - \underline{k}x)} \vec{u}_y$$

qui s'intègre en

$$\underline{\vec{B}} = -\frac{\underline{k}}{\omega} E_0 e^{j(\omega t - \underline{k}x)} \vec{u}_y$$

On en déduit

$$\overrightarrow{\text{rot}} \underline{\vec{B}} = j \frac{\underline{k}}{\omega} E_0 e^{j(\omega t - \underline{k}x)} \vec{u}_z = j \frac{\underline{k}^2}{\omega} \underline{\vec{E}}$$

et en reportant dans l'équation de Maxwell-Ampère

$$\overrightarrow{\text{rot}} \underline{\vec{B}} = j \frac{\underline{k}^2}{\omega} \underline{\vec{E}} = \mu_0 \underline{\varepsilon} \frac{\partial \underline{\vec{E}}}{\partial t} = \mu_0 \underline{\varepsilon} j \omega \underline{\vec{E}}$$

soit l'équation de propagation du champ $\underline{\vec{E}}$

$$\left(\frac{\underline{k}^2}{\omega} - \mu_0 \underline{\varepsilon} \omega \right) \underline{\vec{E}} = \vec{0}$$

III.A.4)

On en déduit la relation de dispersion en considérant un champ $\underline{\vec{E}}$ non nul

$$\underline{k}^2 = \mu_0 \underline{\varepsilon} \omega^2 = \mu_0 \varepsilon_0 (1 + \underline{\chi}) \omega^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} (1 + \underline{\chi})$$

- $\underline{\chi}$ est complexe, donc $\underline{k}$ est complexe : le milieu est absorbant ;
- v_φ dépend a priori de ω car $\underline{\chi}$ dépend de ω : le milieu est dispersif.

III.A.5)

En reportant l'expression de $\underline{k}$ dans celle de $\underline{\vec{E}}$

$$\underline{\vec{E}} = E_0 e^{j(\omega t - (\underline{k}' - j\underline{k}'')x)} \vec{u}_z = E_0 e^{-\underline{k}''x} e^{j(\omega t - \underline{k}'x)} \vec{u}_z$$

donc en passant en notation réelle

$$\vec{E} = E_0 e^{-k''x} \cos(\omega t - k'x) \vec{u}_z$$

III.B – absorption de l'onde par le milieu

III.B.1)

On reprend la notation complexe et la relation de la question III.A.3

$$\underline{\vec{B}} = -\frac{\underline{k}}{\omega} E_0 e^{j(\omega t - \underline{k}x)} \vec{u}_y = -\frac{\underline{k}' - j\underline{k}''}{\omega} E_0 e^{-\underline{k}''x} e^{j(\omega t - \underline{k}'x)} \vec{u}_y$$

puis en passant en notation réelle

$$\vec{B} = -\frac{E_0}{\omega} e^{-k''x} (k' \cos(\omega t - k'x) + k'' \sin(\omega t - k'x)) \vec{u}_y$$

III.B.2)

Par conséquent

$$\vec{\pi}(x, t) = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} = \frac{E_0^2}{\mu_0 \omega} e^{-2k''x} (k' \cos^2(\omega t - k'x) + k'' \cos(\omega t - k'x) \sin(\omega t - k'x)) \vec{u}_x$$

III.B.3)

Comme en moyenne temporelle

$$\langle \cos^2(\omega t - k'x) \rangle = \frac{1}{2} ; \langle \cos(\omega t - k'x) \sin(\omega t - k'x) \rangle = 0$$

$$\langle \vec{\pi} \rangle = E_0^2 \frac{k'}{2\mu_0\omega} e^{-2k''x} \vec{u}_x$$

$$I = E_0^2 \frac{k'}{2\mu_0\omega} e^{-2k''x} = I_0 e^{-x/\delta} ; I_0 = E_0^2 \frac{k'}{2\mu_0\omega} ; \delta = \frac{1}{2k''}$$

III.B.4)

$$I_s = I_0 e^{-\varepsilon_{em} c \ell} : \text{loi de Beer-Lambert}$$

La spectrophotométrie permet de déterminer la concentration c d'un composé en solution.

IV Analyse d'un chromatogramme

IV.A – Identification des acides et de leur concentration

IV.A.1)

La comparaison des temps de rétention t_r (question II.C.6) et des données permet d'établir les correspondances entre pics et acides

acide	tartrique	malique	citrique	lactique	succinique	acétique
t_r (calculé) (s)	241	282	477	315	472	346
t_r (mesuré) (s)	248	288	472	313	462	352
pic	1	2	9	3	8	4

IV.A.2)

À partir de l'assignation précédente, des masses molaires et des concentrations expérimentales on construit le tableau

acide	tartrique	malique	citrique	lactique	succinique	acétique
$\mathcal{M}$ (g mol ⁻¹)	150	134	192	90,0	118	60,0
c (mol L ⁻¹)	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$6,21 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$
c (g L ⁻¹)	2,27	0,05	0,61	1,88	0,73	0,03

Les résultats sont très proches de l'énoncé, sauf pour les pics 8 et 9.

IV.A.3)

Les quatre autres pics correspondent vraisemblablement à d'autres acides carboxyliques présents dans le vin à des concentrations moindres (l'énoncé précise que la colonne n'est pas adaptée à des constituants autres que les acides carboxyliques).

IV.A.4)

L'injection du vin, composé essentiellement d'eau, se traduit par une perturbation de la phase mobile (diminution passagère de la concentration d'acide sulfurique).

L'artefact en début d'enregistrement révèle cette perturbation.

Le retard temporel de l'artefact a pour origine la vitesse d'écoulement de l'éluant dans la colonne : on en déduit $t_m \approx 214$ s, cohérent (2 s d'écart) avec la valeur donnée en II.C.1

IV.A.5)

L'éluant est injecté en continu dans la colonne donc donne un signal constant à partir du moment où il commence à sortir de la colonne.

IV.A.6)

D'après II.C.6

$$t_r = \frac{\alpha C \eta L^2}{4 R^2 \Delta P}$$

soit pour deux analytes

$$\Delta t_r = \frac{\Delta \alpha C \eta L^2}{4 R^2 \Delta P} ; \Delta P = \frac{\Delta \alpha C \eta L^2}{4 R^2 \Delta t_r}$$

et comme la mesure impose $\Delta t_r > \Delta t_{r\min}$

$$\Delta P < \Delta P_{\min} = \frac{\Delta \alpha C \eta L^2}{4 R^2 \Delta t_{r\min}} = 27 \text{ bar}$$

IV.A.7)

La mesure est bien effectuée à une pression inférieure à 27 bar. En considérant les nouvelles données, on obtient

$$\text{acide succinique (pic 8')} : 1,04 \text{ g L}^{-1} ; \text{acide citrique (pic 9')} : 0,08 \text{ g L}^{-1}$$

résultats conformes aux données de l'énoncé.

IV.B – fermentation malolactique

IV.B.1)

a) Le pH est fixé. Pour l'acide tartrique :

$$\frac{[\text{HT}^-]}{[\text{H}_2\text{T}]} = \frac{K_{a1}}{h} = 10^{-0,04} = 0,91$$

$$\frac{[\text{T}^{2-}]}{[\text{HT}^-]} = \frac{K_{a2}}{h} = 10^{-1,34} = 0,046$$

– conservation de la matière :

$$[\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] = (1 + 0,91 + 0,91 \times 0,046) [\text{H}_2\text{T}] = c_t = 0,015 \text{ mol L}^{-1}$$

D'où

$$[\text{H}_2\text{T}] = 7,65 \text{ mmol L}^{-1} ; [\text{HT}^-] = 6,96 \text{ mmol L}^{-1} ; [\text{T}^{2-}] = 0,32 \text{ mmol L}^{-1}$$

Le cas de l'acide malique se traite de manière analogue

–

$$\frac{[\text{HM}^-]}{[\text{H}_2\text{M}]} = \frac{K_{a1}}{h} = 10^{-0,46} = 0,347$$

–

$$\frac{[\text{M}^{2-}]}{[\text{HM}^-]} = \frac{K_{a2}}{h} = 10^{-2,14} = 0,0072$$

– conservation de la matière :

$$[\text{H}_2\text{M}] + [\text{HM}^-] + [\text{M}^{2-}] = (1 + 0,347 + 0,347 \times 0,0072) [\text{H}_2\text{M}] = c_t = 0,0231 \text{ mol L}^{-1}$$

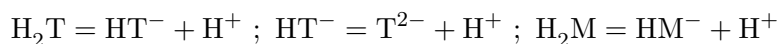
D'où

$$[\text{H}_2\text{M}] = 17,1 \text{ mmol L}^{-1} ; [\text{HM}^-] = 5,95 \text{ mmol L}^{-1} ; [\text{M}^{2-}] = 4,31 \cdot 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$$

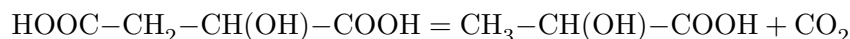
b) Les espèces majoritaires dans la solution sont



elles participent aux équilibres acido-basiques



c) L'équation-bilan de la fermentation malolactique s'écrit



L'acide malique qui se comporte à $\text{pH} = 3$ pratiquement comme un monoacide de $\text{p}K_a$ égal à 3,46 est remplacé par l'acide lactique, monoacide de $\text{p}K_a$ égal) 3,90, donc plus faible que l'acide malique : qualitativement le pH augmente, ce qui correspond à la diminution d'acidité indiquée dans l'énoncé. Le vin est alors moins nerveux.

d) Si la fermentation malolactique n'est pas achevée à la mise en bouteille, elle continue en produisant du gaz carbonique CO_2 dont la dissolution dans le vin selon $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ est favorisée par l'augmentation de pression dans la bouteille, d'après la loi de Le Châtelier. À l'ouverture de la bouteille, l'excès de pression disparaît ce qui favorise la réaction inverse de libération de CO_2 gazeux. Ceci explique le pétilllement et l'apparition de bulles constatés à l'ouverture de la bouteille.

e) Sans autre précision de l'énoncé, on doit supposer que l'analyse du vin présentée caractérise le vin lors de sa mise en bouteille. On peut alors comparer la concentration initiale d'acide malique ($3,1 \text{ g L}^{-1}$) et celle à la mise en bouteille ($0,05 \text{ g L}^{-1}$). On en déduit que la proportion d'acide malique convertit en acide lactique au moment de l'analyse vaut

$$1 - \frac{0,05}{3,1} = 0,984$$

98,4% de l'acide malique a été converti : on peut considérer que la conversion de l'acide malique était pratiquement totale lors de la mise en bouteille.

IV.B.2) Durée de la fermentation

a) La fermentation d'équation-bilan $\text{H}_2\text{M} \longrightarrow \text{HL} + \text{CO}_2$ étant d'ordre 1

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{M}]}{dt} = v = k_v[\text{H}_2\text{M}]$$

équation différentielle d'ordre 1 qui s'intègre en

$$[\text{H}_2\text{M}](t) = [\text{H}_2\text{M}]_0 e^{-k_v t}$$

b) Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif initialement présent a réagi. Par conséquent

$$[\text{H}_2\text{M}](t_{1/2}) = [\text{H}_2\text{M}]_0 e^{-k_v t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{M}]_0}{2} ; e^{-k_v t_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

et en inversant cette relation

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_v} = 5,2 \cdot 10^5 \text{ s} = 144 \text{ h} \approx 6 \text{ j}$$

Pour que la fermentation malolactique, de temps caractéristique $\tau = 1/k_v$ soit finie à 99%, il faut un temps de l'ordre de

$$\frac{5}{k_v} \approx 4 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 43 \text{ j}$$

c) D'après le calcul de la question IV.B.1.e, la fermentation est finie à 98,4%, donc il reste 1,6% de la quantité initiale d'acide malique. D'après la loi cinétique

$$[\text{H}_2\text{M}](t_f) = [\text{H}_2\text{M}]_0 e^{-k_v t_f} = 1,6 \cdot 10^{-2} [\text{H}_2\text{M}]_0$$

soit

$$t_f = \frac{-\ln(1,6 \cdot 10^{-2})}{k_v} = 3,09 \cdot 10^6 \text{ s} = 36 \text{ j}$$