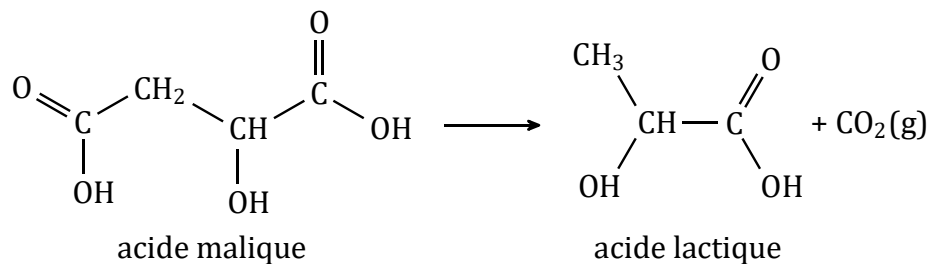


**Devoir n°4****2h15****Exercice 1 – Fermentation malolactique**

Lors de la fermentation malolactique, l'acide malique présent dans le vin se transforme en acide lactique, avec production de  $\text{CO}_2$  à l'état gazeux. Cette transformation est modélisée par l'équation-bilan :

**Données**

- masse molaire de l'acide malique :  $M_{\text{mal}} = 134,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- masse molaire de l'acide lactique :  $M_{\text{lac}} = 90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- produit ionique de l'eau à 25 °C :  $K_e = 10^{-14}$
- pour simplifier les écritures, on notera les couples acidobasiques,
  - de l'acide malique :  $\text{AH}_2 / \text{AH}^-$   $pK_{A1} = 3,46$  (à 25 °C)
  - $\text{AH}^- / \text{A}^{2-}$   $pK_{A2} = 5,10$  (à 25 °C)
  - de l'acide lactique :  $\text{A}'\text{H} / \text{A}'^-$   $pK_A = 3,86$  (à 25 °C)

Toutes les solutions sont prises à 25 °C, sauf mention contraire.

**1. Propriétés acidobasiques de l'acide malique**

**1.1.** Donner l'expression et la valeur du  $K_A$  de l'acide lactique.

**1.2.** Représenter les domaines de prédominance, en fonction du pH, des différentes formes de l'acide malique et de l'acide lactique en utilisant les notations simplifiées indiquées dans les données.

**1.3.1.** Calculer le pH d'une solution d'acide malique à 10,0 mmol/L. On négligera la deuxième acidité de l'acide malique, c'est-à-dire que l'on considèrera que seule la réaction  $\text{AH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  a lieu.

**1.3.2.** En vous appuyant sur la valeur du pH que vous avez trouvée (2,77), justifier que l'on puisse négliger la deuxième acidité de l'acide malique.

**1.3.3.** Quelle est la concentration en ions hydroxyde de cette solution ?

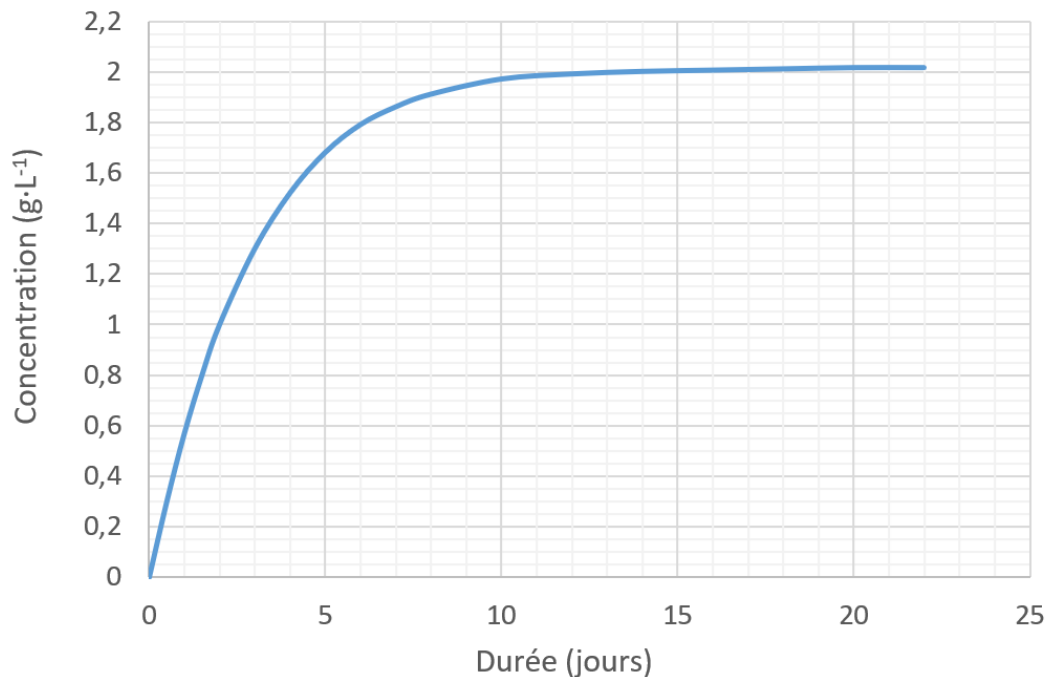
**1.3.4.** Calculer le taux d'avancement de cette réaction. Expliquer en quoi est-ce cohérent avec le fait que l'acide malique soit un acide faible.

**1.4.** On dilue cette solution d'un facteur 10. Calculer le quotient de réaction du mélange à l'état initial (c'est-à-dire avant tout déplacement d'équilibre). Prévoir dans quel sens l'équilibre sera déplacé. Comment en sera affecté le taux d'avancement de la réaction ?

**1.5.** Une solution d'acide lactique de même concentration aura-t-elle un pH plus élevé ou plus faible que celui de la solution d'acide malique ? Justifier.

## 2. Cinétique de la fermentation malolactique

Un vigneron suit la fermentation malolactique d'un vin contenu dans une cuve. La température ambiante est de 15°C. La concentration massique initiale en acide malique dans le vin est de 3,0 g·L<sup>-1</sup>. La concentration massique en acide lactique au cours du temps est représentée sur le graphique ci-dessous.



*Évolution de la concentration de l'acide malique dans le vin*

**2.1.** La fermentation malolactique est-elle une transformation totale ? Justifier.

**2.2.1.** Donner la définition du temps de demi-réaction d'une transformation chimique.

**2.2.2.** En expliquant votre raisonnement, calculer le temps de demi-réaction de cette transformation.

**2.3.** Estimer graphiquement la vitesse volumique initiale d'apparition de l'acide lactique. Indiquez clairement l'unité de cette vitesse.

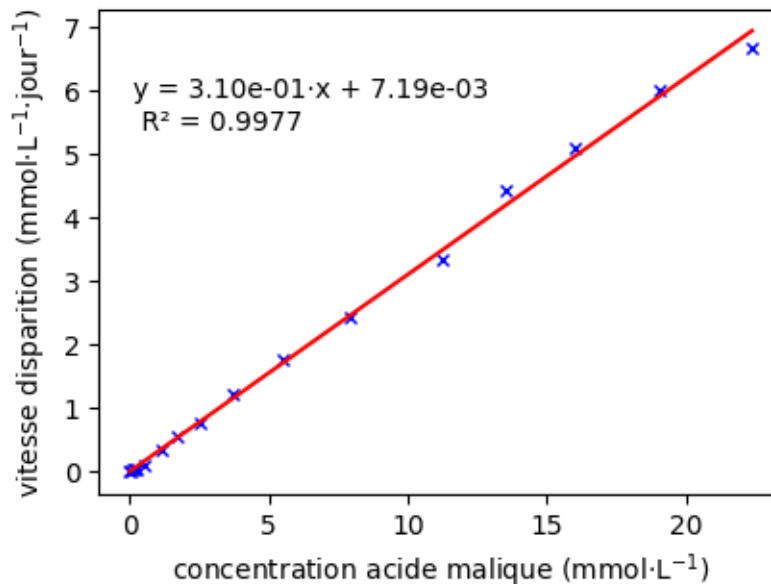
On souhaite savoir si l'évolution de la vitesse volumique de disparition de l'acide malique peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Pour cela, on écrit un programme en langage python qui permet de calculer les vitesses volumiques de disparition de l'acide malique aux différentes dates, puis de représenter l'évolution de cette vitesse en fonction de la concentration de l'acide malique.

### Extrait du programme Python

```
# temps en jour et concentration acide malique en mmol/L
t = [0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
     10.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0, 20.0, 22.0]
c = [22.39, 19.05, 16.05, 13.5, 11.28, 7.94, 5.5, 3.72, 2.5,
     1.72, 1.17, 0.5, 0.28, 0.17, 0.11, 0.05, 0.0, 0.0]

# calcul de la vitesse de réaction
v=[]
for i in range(len(c)-1):
    v.append(-(c[i+1]-c[i])/(t[i+1]-t[i]))
```

Une partie du programme non reproduite ci-dessus permet de modéliser les résultats obtenus par une fonction affine.



**2.4.1.** Expliquez, en vous appuyant sur l'extrait de programme proposé, pourquoi le calcul des vitesses volumiques de disparition donne une valeur approchée.

**2.4.2.** Indiquer si la cinétique de la fermentation malolactique peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Justifier.

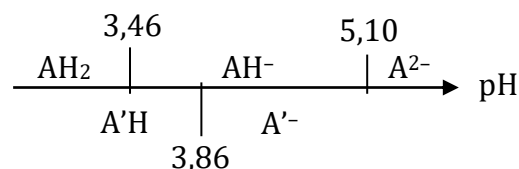
**2.5.** Si la température ambiante était de 20 °C, quel impact cela aurait-il sur ce graphique ? Justifier.

## Correction

**1.1.**  $K_A = \frac{[A'^-][H_3O^+]}{[A'H]} = 10^{-3,86} = 1,38 \cdot 10^{-4}$

D si juste  $K_A = 10^{-pK_A}$  sauf si une expression correcte de  $K_A$  est donnée à la question 1.3.1 → B  
C si pas de valeur mais juste expression

**1.2.** Diagramme de prédominance



0 s'il y a juste les  $pK_A$  placés

**1.3.1.** On note  $x$  la concentration en ion  $[H_3O^+]$  et  $c$  la concentration apporté d'acide malique (10,0 mmol·L<sup>-1</sup>). L'expression du  $K_A$  devient :

$$K_A = \frac{x^2}{c - x}$$

On réorganise cette relation pour obtenir  $x^2 + K_A x - K_A c = 0$ , puis on calcule la racine positive de ce trinôme avec  $K_A = 3,47 \cdot 10^{-4}$  et  $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

$$\Delta = K_A^2 - 4 \times 1 \times (-K_A c) = 1,399 \cdot 10^{-5} \text{ et } x_1 = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ soit } pH = 2,77$$

Équation trouvée et racine trouvée (même sur base de valeurs fausses) : C

**1.3.2.** On voit que le pH de la solution est bien inférieur à  $pK_{A2}$  (5,46), donc l'espèce  $A^{2-}$  est quasiment inexistante et la réaction  $AH^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$  ne se fait quasiment pas.

**1.3.3.**  $[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 5,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**1.3.4.**  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$  avec  $x_f = 1,70 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $x_{\max} = 1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/L donc  $\tau = 0,17$  (17 %). Un acide faible est un acide qui ne réagit pas totalement avec l'eau. Donc c'est normal de trouver un taux d'avancement inférieur à 100 %.

C si expression de  $\tau$  OK et si commentaire OK sur acide faible

**1.4.** Quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{[\text{AH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2]} = \frac{(1,7 \cdot 10^{-4})^2}{8,3 \cdot 10^{-4}} = 3,47 \cdot 10^{-5}$$

On voit que  $Q_r < K_A$  donc la réaction se déplace dans le sens direct (l'acide réagit avec l'eau). Un proportion plus importante de l'acide réagit avec l'eau, donc le taux d'avancement augmente.

Expression de  $Q_r$  OK et dilution d'un facteur 10 prise en compte mais de manière inadéquate → C idem + comparaison pertinente  $Q_r$  et  $K_A$  → B

**1.5.** Elle aura un pH un peu plus élevé car son  $pK_A$  est un peu plus élevé.

**2.1.** Concentration initiale de l'acide malique :  $3,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow 22,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Concentration de l'acide lactique à l'état final :  $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow 22,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

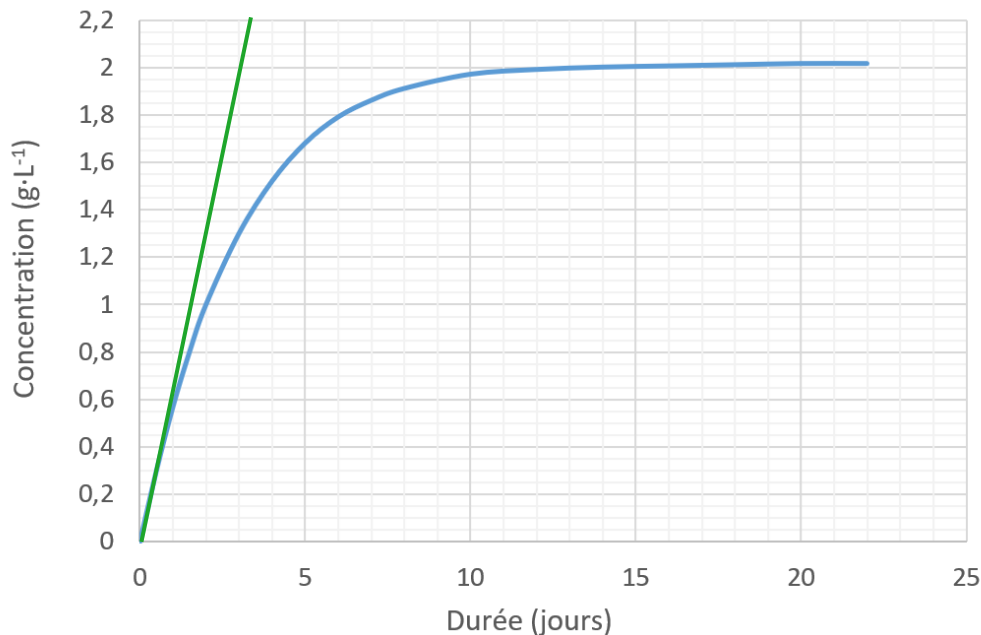
La réaction est donc totale (on est à deux chiffres significatifs)

**2.2.1.** Temps au bout duquel l'avancement de réaction a atteint la moitié de sa valeur finale.

**2.2.2.** La concentration massique en acide lactique est proportionnelle à l'avancement de réaction, donc on trouve  $t_{1/2}$  par construction graphique lorsque la concentration en acide lactique est de  $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  : 2 jours

B si confusion concentration massique et avancement

**2.3.** Il faut tracer la tangente à la courbe à  $t = 0$ .



On trouve une pente de cette tangente égale à  $2,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \div 3,3 \text{ jours} = 0,76 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$ , soit  $8,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{jour}$ .

OK si ça reste en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$

**2.4.1.** La valeur réelle instantanée de la vitesse de réaction est obtenue pour un  $\Delta t$  qui tend vers 0. Ici, on a un  $\Delta t$  qui varie (selon les mesures) entre 0,5 jours et 2 jours. On n'obtient donc qu'une valeur *approchée* de la vitesse.

**2.4.2.** On voit que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du réactif. C'est la définition d'une réaction d'ordre 1. Donc la réponse est oui.

2.5. La vitesse de réaction serait plus élevée. Le graphique aurait la même allure que celui qui est montré, mais il tendrait plus vite vers la concentration finale de  $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## Exercice 2 – Titrage d'une solution de soude

*Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.*

*Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.*

On dispose de soude solide  $\text{NaOH(s)}$  qui a été soumise à l'humidité de l'air. On souhaite déterminer quel est le pourcentage massique en eau de cette soude « hydratée ». On estime que ce pourcentage massique est compris entre 0 et 5 %.

À partir de  $1,00 \text{ g}$  de cette soude, on réalise  $250,0 \text{ mL}$  de solution.

On dispose d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , de pipettes jaugées (5, 10, 15, 20 et 25 mL) d'une burette graduée de 25 mL, d'un agitateur magnétique et d'un pH-mètre étalonné.

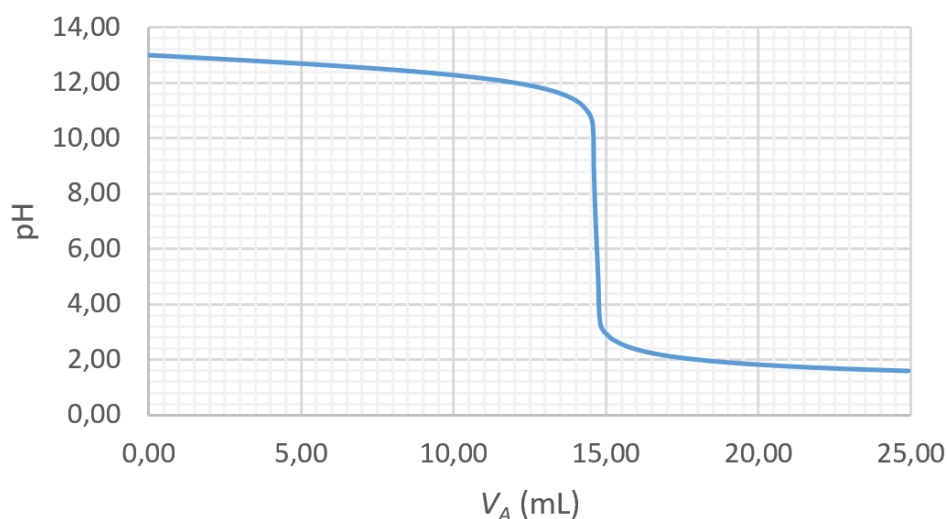
### Données

- Masse molaire de la soude  $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Incertitude relative sur une grandeur calculée : si  $a = \frac{bc}{d}$ , alors

$$\frac{\Delta a}{a} = \sqrt{\left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2}$$

1. Donner l'équation-bilan de la réaction de titrage.
2. Proposer un volume de solution de soude à doser sachant que l'on veut être *sûr* d'avoir un volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence compris entre 15 mL et 20 mL. Justifier votre réponse par les calculs nécessaires.

On réalise le dosage de 15 mL de cette solution de soude par l'acide chlorhydrique décrit en début d'énoncé. On obtient la courbe suivante.



3. En déduire le pourcentage massique d'eau contenue dans la soude utilisée.  
*Vous serez noté sur votre démarche. Même si vous n'arrivez pas à aller jusqu'au bout de la question, écrivez ce que vous savez faire.*

L'incertitude sur la concentration de l'acide chlorhydrique est de  $\pm 0,5 \%$ . L'incertitude sur la mesure du volume de base prélevée est de  $\pm 0,05 \text{ mL}$ .

- 4.1. Estimer l'incertitude sur le volume d'acide versé à l'équivalence.
- 4.2. Calculer l'incertitude relative sur la concentration de la soude.

4.3. Sachant que l'incertitude sur la masse de soude pesée est de  $\pm 0,005$  g, pensez-vous que la précision du pourcentage d'eau trouvé grâce à ce titrage soit satisfaisante ?

### Correction

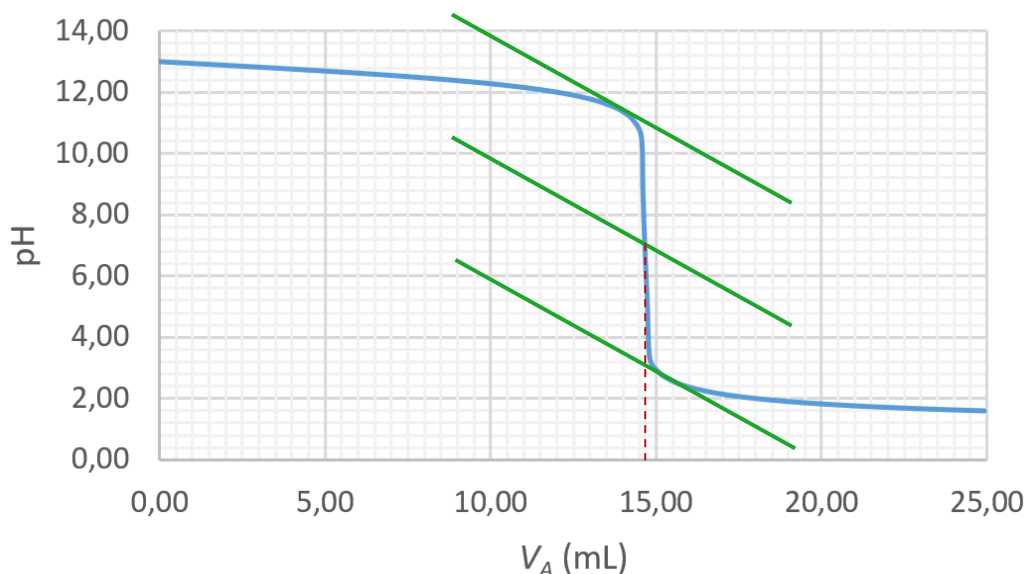
1.  $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

2. On s'attend à une concentration de la soude comprise entre 0,100 et 0,095 mol·L<sup>-1</sup>.

Donc le volume d'acide versé à l'équivalence  $V_{AE}$  sera compris entre  $V_B$  et  $1,05V_B$ . Si on dose  $V_B = 20,0$  mL, on est sûr d'avoir un volume compris entre 20 mL et 19,5 mL, ce qui satisfait aux exigences.

C s'il n'y a pas de discussion sur la variabilité de  $C_B$

3. Volume à l'équivalence (méthode des tangentes) : entre 14,55 et 14,6 mL.



On en déduit la concentration effective de la soude :

$$C_B = \frac{C_A V_{AE}}{V_B} = \frac{0,10 \times 14,55}{15}$$

$C_B = 0,097$  mol·L<sup>-1</sup>.

Ce qui représente 97 % de la concentration attendue si la soude n'était pas du tout hydratée.

Cette soude contient donc 3 % d'eau

B si raisonnement juste jusqu'à  $C_B = 0,097$  mol·L<sup>-1</sup>

D si il n'y a que le volume équivalent correct

Version plus longue :

Il y a une quantité de matière  $n_B = 0,097 \times 0,25 = 24,25$  mmol de soude dans les 250 mL de solution réalisée. Ça représente 0,97 g de soude (pour 1,00 g pesé). C'est donc qu'il y a 0,03 g d'eau et donc que la teneur massique en eau de la soude est de 3 %.

4.1. En tenant compte d'une incertitude de  $\pm 0,05$  mL sur le réglage du zéro et de l'incertitude de lecture sur la courbe, on est sûr que  $V_{AE}$  est compris entre 14,45 mL et 14,80 mL. Qu'on peut encore écrire :  $14,625 \text{ mL} \pm 0,175 \text{ mL}$  et qu'on peut arrondir à  $14,63 \pm 0,18 \text{ mL}$ .

4.2. Il faut calculer l'incertitude relative sur  $V_{AE}$  :  $\pm 1,2$  %

Et l'incertitude relative sur  $V_B$  : 0,33 %

Donc :

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{0,012^2 + 0,0033^2 + 0,005^2} = 0,0134$$

L'incertitude relative sur  $C_B$  est de 1,34 % (qu'on peut arrondir à 1,4 %).

**4.3.** Sachant qu'on a trouvé qu'il y a 0,03 g d'eau dans cette soude est qu'on est à  $\pm 0,005$  g, ça fait une incertitude relative sur la masse d'eau de près de 17 %. Ce n'est pas très satisfaisant.

#### *Autre manière de faire*

On est sûr d'avoir pesé au minimum 0,995 g d'eau, pour lesquels il y a 0,97 g de soude. Ça fait un pourcentage massique d'eau de 2,5 % environ.

On est sûr d'avoir pesé au maximum 1,005 g d'eau, pour lesquels il y a 0,97 g de soude. Ça fait un pourcentage massique d'eau de 3,5 % environ. Donc le pourcentage massique est de  $(3\pm 0,5)$  %.

#### *Remarque*

Pour être rigoureux, il faudrait qu'on tienne également compte de l'incertitude sur la détermination de  $C_B$  (1,4 %).

Dans le pire des cas, on a 98,6 % de 0,97 g (soit 0,956 g) de soude pure pour une masse totale de 1,005 g (soit 0,049 g d'eau).

Dans le meilleur des cas, on a 101,4 % de 0,97 g (soit 0,98 g) de soude pure pour une masse totale de 0,995 g (soit 0,015 g d'eau).

En tenant compte de toutes les incertitudes, on a donc entre 1,5 % et 4,9 % d'eau. C'est encore moins précis.

Mais je n'en attendais pas autant en devoir.