

## 1. Élaboration du whisky

### Données numériques à 25°C :

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante caractéristique redox  $\frac{RT\ln(10)}{F} = 0,059V$

Capacité thermique molaire de l'éthanol gazeux :  $C_{pm}(\text{éthanol}) \sim 30J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

- $M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}) = 392 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  dans l'eau :  $K_A = 10^{-4,80}$

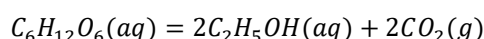
Potentels standards à pH = 0 :

- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : E^\circ_1 = 0,0370 \text{ V}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} : E^\circ_2 = 1,33 \text{ V}$
- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^\circ_3 = 0,770 \text{ V}$

### Partie 1 : Le maltage et la fermentation alcoolique (cinétique)

Le maltage constitue la première étape du processus d'élaboration du whisky.

L'orge récoltée est mise à tremper dans une cuve afin d'atteindre un taux d'humidité de plus de 40%. Cette étape va permettre la germination de l'orge. L'éclosion de l'embryon provoque la désintégration de la coquille et libère une enzyme, la diastase, qui permet la transformation des amidons en sucres. L'orge, devenue du malt vert, est alors mise à sécher en présence de tourbe ou dans des fours diffusant de l'air chaud. À l'issue de l'étape du maltage, le malt concassé est brassé en présence d'eau dans une cuve en acier afin d'extraire ses sucres. On obtient ainsi, après filtration, le « wort », un liquidé sucré. Vient ensuite l'étape de fermentation alcoolique. Des levures apportant une enzyme, la zymase, sont ajoutées au malt dans des cuves en bois, appelées « washbacks ». Le glucose est alors progressivement transformé en éthanol et en dioxyde de carbone selon l'équation suivante :



1. Représenter les formules de Lewis de l'éthanol et du dioxyde de carbone. Nommer la géométrie autour de l'atome de carbone dans la molécule de dioxyde de carbone selon la méthode VSEPR.
2. Préciser le rôle de l'enzyme dans l'étape de fermentation alcoolique. Illustrer son rôle schématiquement à l'aide d'un profil réactionnel.

La partie qui s'ouvre vise à étudier un exemple de cinétique d'oxydation du D-glucose en acide D-gluconique (processus non directement impliqué dans le maltage du whisky). Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui comportent un site actif sur lequel se fixe le substrat (réactif) et où s'opère la transformation en produit. La structure du site actif est spécifique de la réaction qu'il catalyse et elle retrouve sa forme initiale après libération du (ou des) produits formés.



**Figure 1** Structures spatiales des formes linéaires du D-glucose et de l'acide D-gluconique

### Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

À 20 °C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase ; la glucose oxydase est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose. La courbe tracée figure 2 représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction en fonction de la concentration introduite en glucose. La concentration en dioxygène dissous reste constante.

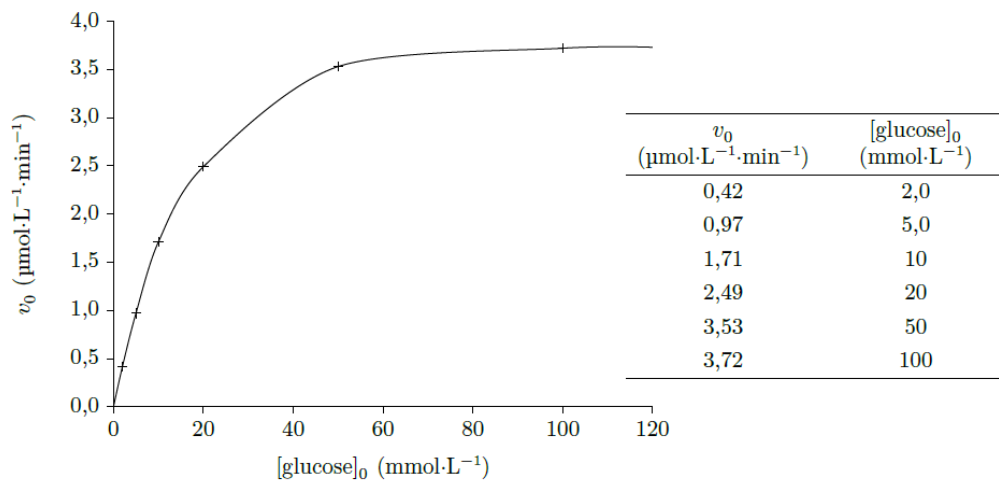
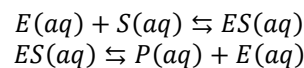


Figure 2 Évolution de la vitesse initiale d'oxydation du glucose

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par la glucose oxydase, est celui de Michaelis-Menten qui est un des modèles de mécanisme réactionnel les plus couramment utilisés pour les réactions catalysées par une enzyme. Ce mécanisme s'écrit :



où E désigne l'enzyme (glucose oxydase), S le substrat (glucose), ES le complexe enzyme-substrat formé et P le produit (acide gluconique). Les constantes de vitesse sont notées  $k_a$ ,  $k_{-a}$  pour la première étape,  $k_b$  pour la seconde.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de la transformation du glucose en acide gluconique. On note  $[X]$  la concentration de l'espèce X dans le milieu réactionnel à un instant t donné et  $[X]_0$  cette concentration à l'instant initial. Le schéma de la figure 3 représente l'évolution temporelle des concentrations du substrat (S), du produit (P), de l'enzyme (E) et du complexe enzyme-substrat formé (ES) au cours de la transformation pour des valeurs relatives de constantes de vitesse  $k_a$ ,  $k'_a$  et  $k_b$ .

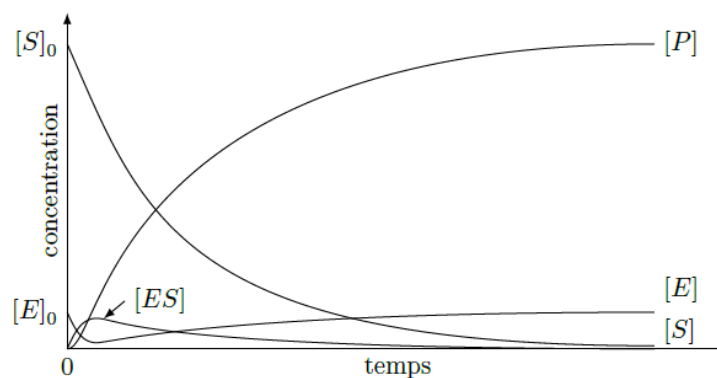


Figure 3 Évolution de la concentration des espèces mises en œuvre dans le modèle de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :

- pour une concentration initiale donnée de substrat, notée  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme,  $[E]_0$  ;
- pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une faible concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à  $[S]_0$  ;
- pour une concentration totale de l'enzyme  $[E]_0$  et une forte concentration initiale de substrat  $[S]_0$ , la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de  $[S]_0$  et atteint une valeur maximale  $v_{\text{max}}$ .

**À propos des résultats expérimentaux**

- 3. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase.
- 4. Interpréter l'asymptote horizontale pour des valeurs élevées de la concentration initiale en glucose sur la courbe de la fig. 2.

**À propos du modèle**

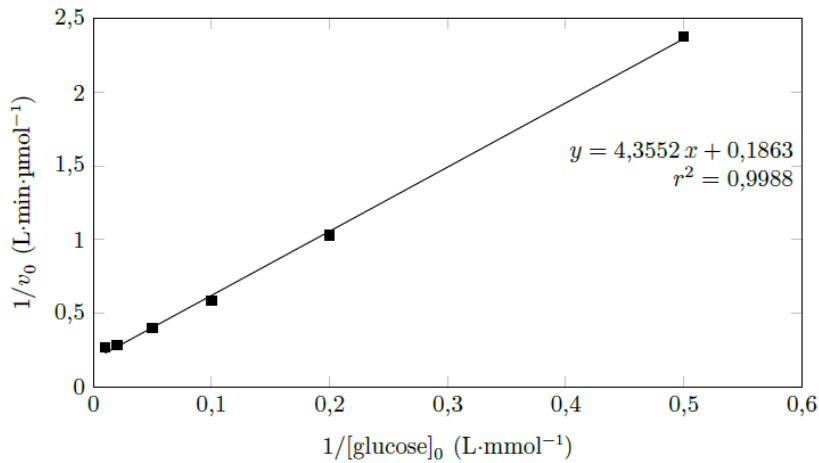
- 5. Préciser pour quelle(s) espèce(s) chimique(s) l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable et sur quel intervalle de temps. Justifier.
- 6. Écrire la loi de conservation de l'enzyme à l'instant t,  $[E]_0$  représentant la concentration initiale en enzyme.
- 7. Montrer que l'expression de la vitesse  $v$  de formation du produit dans le cadre de ce modèle peut s'écrire :

$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

Préciser l'expression de  $v_{max}$  et de  $K_m$ .

**Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle**

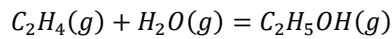
- 8. Proposer une estimation de la valeur expérimentale de  $v_{max}$  pour l'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.
- 9. À partir des résultats expérimentaux (figure 2), on réalise le tracé de Lineweaver-Burk, courbe représentative de  $\frac{1}{v_0}$  en fonction de  $\frac{1}{[glucose]_0}$  (figure 4). La courbe est ajustée par une fonction de référence affine. En déduire une estimation de la valeur de  $v_{max}$  et de  $K_m$ . Comparer avec la valeur précédemment obtenue pour  $v_{max}$ . Proposer une explication à une éventuelle différence.



**Figure 4** Tracé de Lineweaver-Burk pour la réaction d'oxydation du glucose

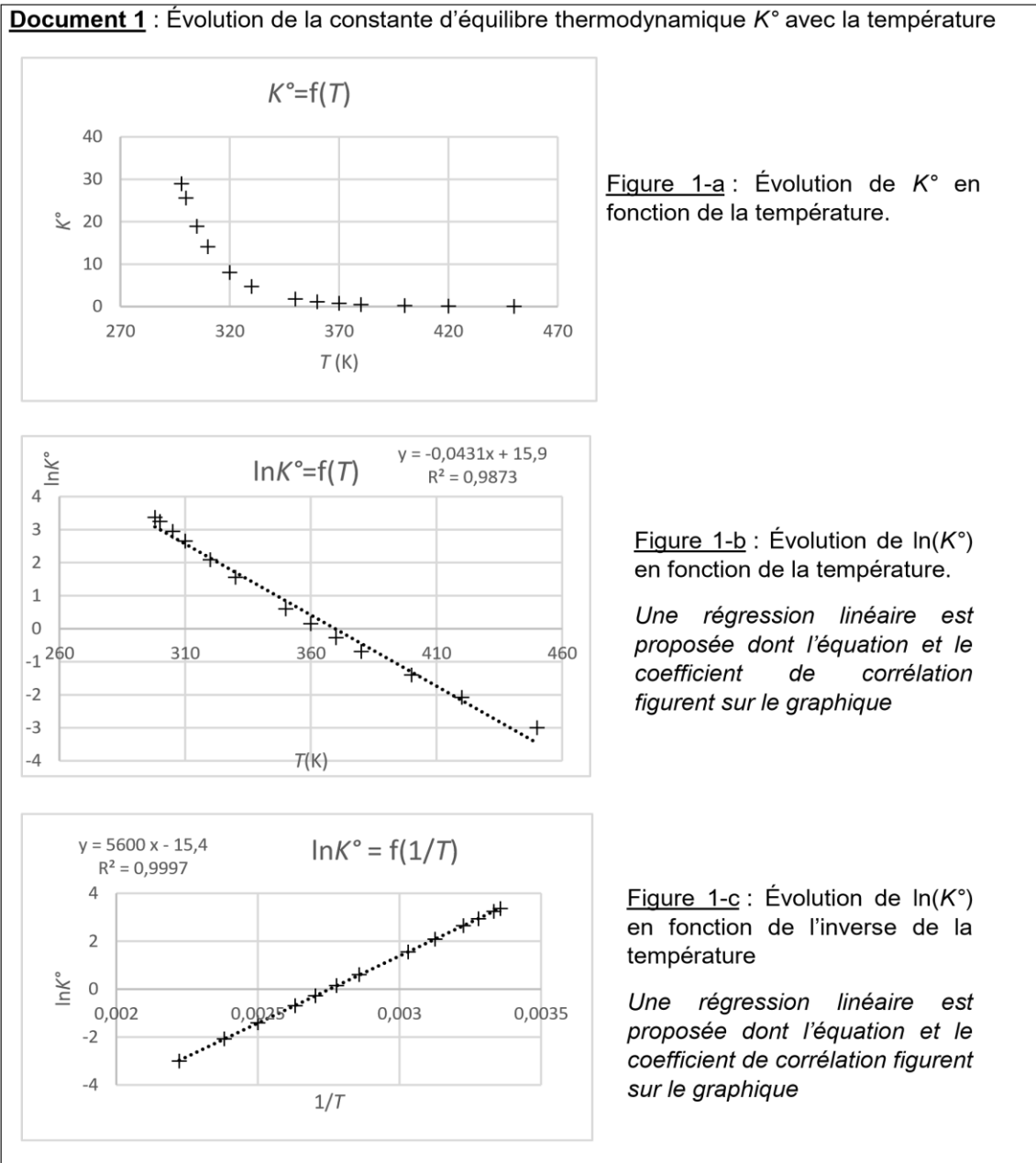
## Partie 2 : Synthèse industrielle de l'éthanol (thermodynamique)

L'éthanol peut être également produit industriellement à partir d'éthène gazeux, en présence de vapeur d'eau et d'un catalyseur acide. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est écrite ci-dessous :



La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction sera notée  $K^\circ$ .

On représente ci-dessous des graphiques représentant diverses fonctions donnant l'évolution de  $K^\circ$  avec la température.



10. Déterminer la variance du système. Commenter.
11. La variance est-elle modifiée si le mélange initial ne contient que les réactifs et que ceux-ci sont introduits dans les proportions stœchiométriques ?
12. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les valeurs de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction à partir du document 1. Vous explicitez votre démarche et commentez les résultats.
13. Rappeler la loi de Van't Hoff et montrer qu'elle est cohérente avec l'évolution de  $K^\circ$  avec la température.
14. Évaluer la température maximale atteinte par le système lors de la conversion totale d'éthène, à partir d'un mélange stœchiométrique initialement à 298K.

15. Si le système est initialement à l'équilibre chimique, étudier l'influence d'une modification de la pression totale à température et composition constantes.

Industriellement, la transformation est menée à 523 K et sous une pression de 70 bars. On considèrera, pour les questions suivantes, que la constante d'équilibre thermodynamique vaut  $K^\circ = 9,07 \cdot 10^{-3}$  à 523 K. Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. On définit le taux d'avancement  $\alpha$  de la réaction comme le rapport de la quantité (en mol) d'éthanol formé par la quantité initiale (en mol) d'éthène.

16. Déterminer la valeur du taux d'avancement à l'équilibre.

Les valeurs du taux d'avancement  $\alpha$  en fonction de la température pour une pression de 70 bars sont représentées ci-dessous :

	293	373	423	473	573	623
$\alpha$ (%)	98	86	67	42	11	5

17. Expliquer le choix de température et de pression fait par les industriels.

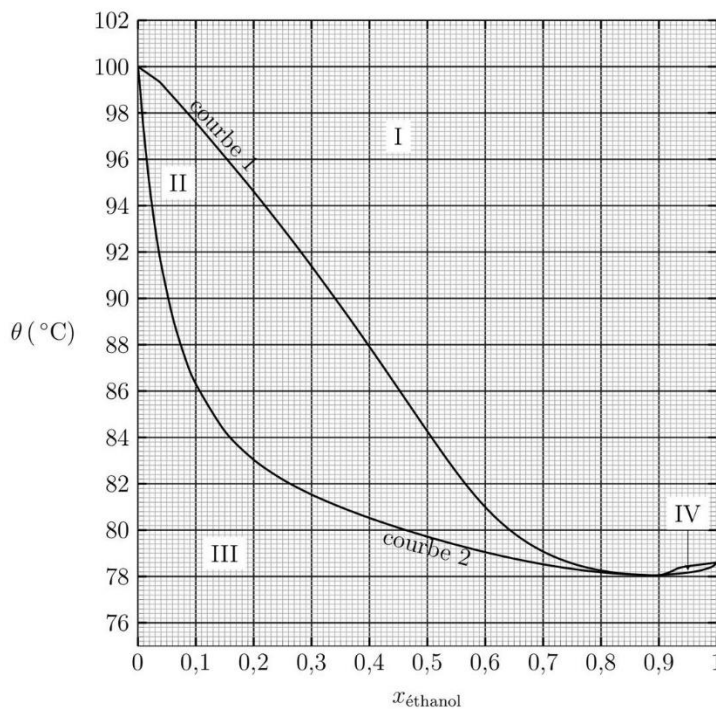
### Partie 3 : Distillation du wash

Après l'étape de fermentation alcoolique, le liquide obtenu, le *wash*, est acheminé vers des alambics afin de procéder à sa distillation. Ce mélange présente un degré alcoolique d'environ 10°, correspondant à une fraction molaire en éthanol  $x_{\text{éthanol}} = 0,05$ . L'objectif de la distillation est d'obtenir un degré alcoolique de 70°, correspondant à une fraction molaire  $x_{\text{éthanol}} = 0,42$ .

**Document 2** : La distillation du whisky : une double distillation

Les alambics utilisés pour la distillation des « single malts » écossais sont de type *pot still*. Ils sont en cuivre et s'achèvent par un col de cygne lui-même relié à un condenseur. **Ils ne réalisent que des distillations simples.** Le whisky écossais est obtenu après une double distillation, c'est-à-dire après le passage par un dispositif où deux alambics sont branchés en série.

**Document 3** : Diagramme de phases liquide-vapeur sous 1 bar de mélanges eau-éthanol.



L'abscisse représente la fraction molaire en éthanol. L'ordonnée est la température exprimée en degrés Celsius.

18. Reproduire et annoter le diagramme sur votre copie. Préciser le nombre et la nature des phases dans les différents domaines I, II, III et IV et nommer les courbes 1 et 2 du diagramme binaire du document 3.

19. Nommer le mélange correspondant à  $x_{\text{éthanol}} = 0,90$  et indiquer les propriétés de ce mélange.

20. On refroidit un mélange de fraction molaire en éthanol égale à 0,05. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondante en justifiant. Faire de même pour un mélange à  $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ . Les températures des points de rupture de pente seront précisées. Proposer un calcul de variance pertinent pour le second mélange.
21. En vous appuyant votre réponse sur une construction graphique, déterminer la fraction molaire maximale en éthanol que présente le liquide à la sortie du dispositif à deux alambics décrit dans le document 2.
22. En réalité, le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol à  $x_{\text{éthanol}} = 0,42$ . Proposer une explication à la différence observée.

#### Partie 4 : Dosage de l'éthanol dans le whisky (Oxydoréduction)

Avant toute commercialisation du whisky, il est indispensable de déterminer le degré alcoolique du whisky. Ce dernier est défini comme le volume d'éthanol pur en mL contenu dans 100 mL de whisky, à une température de 20°C. Un whisky ne peut être commercialisé que si son degré alcoolique est supérieur à 40°. On se propose de vérifier ce dernier en réalisant le titrage de l'éthanol. On supposera dans cette partie la température constante et égale à 20°C.

**Document 4 :** Principe du dosage de l'éthanol

Le dosage par titrage de l'éthanol est réalisé par oxydation de l'éthanol par un excès de dichromate de potassium ( $2K^+$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) en milieu acide.

L'excès d'ions dichromate est dosé par une solution aqueuse contenant des ions  $Fe^{2+}$  obtenue par dissolution de sel de Mohr dont la formule est  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ . L'équivalence est repérée grâce à un indicateur coloré, le diphénylamine sulfonate de baryum.

**Document 5 :** Protocole de titrage

Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit successivement :

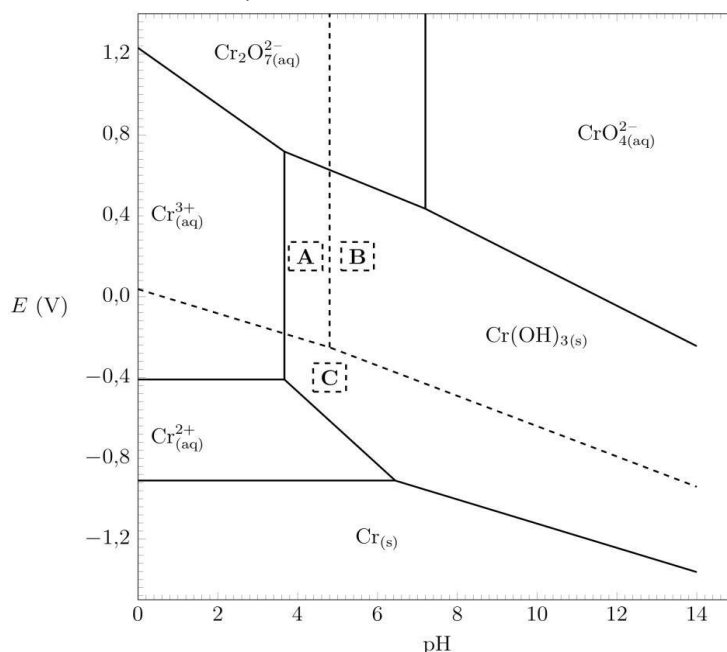
- $V_0 = 10,0$  mL d'une solution diluée de whisky (facteur de dilution = 500),
- $V_1 = 20,0$  mL de solution aqueuse de dichromate de potassium à  $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 10 mL d'acide sulfurique concentré.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes.

On introduit dans la burette une solution aqueuse de sel de Mohr à la concentration  $C_{Fe} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré dans l'erlenmeyer puis on réalise le titrage. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution de sel de Mohr versé  $V_e = 18,2$  mL.

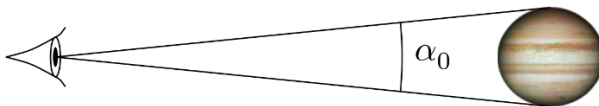
**Document 6 :** Diagramme potentiel-pH superposés du chrome (traits pleins) et de l'éthanol (traits pointillés avec acide éthanoïque, ion éthanoate et éthanol). Sur les frontières, les concentrations des solutés valent 1 mol/L.



23. Évaluer le nombre d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel dans l'acide éthanoïque, l'ion éthanoate et l'éthanol. Attribuer les domaines de prédominance A, B et C du document 6 aux espèces correspondantes.
24. Déterminer l'équation de la réaction ayant lieu lors de l'ajout de l'excès de dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  à l'éthanol en présence d'acide sulfurique. Justifier la réponse à l'aide du diagramme potentiel-pH du document 6.
25. Proposer un protocole, en 10 lignes maximum, permettant la préparation de 1,00 L de solution diluée 500 fois de Whisky. On précisera la verrerie utilisée.
26. Écrire l'équation de la réaction support du titrage. Calculer la valeur de sa constante d'équilibre thermodynamique.
27. Calculer la concentration en éthanol dans le whisky, notée  $C_{Et}$ , en  $mol.L^{-1}$ .
28. Déterminer le degré alcoolique du whisky étudié puis indiquer si le whisky est conforme aux normes de commercialisation. On donne la densité de l'éthanol à  $20^\circ C$ ,  $d = 0,790$ .

## 2. Photographie de Jupiter

Un astronome amateur adepte de l'imagerie numérique et désirent photographier Jupiter lors d'une période favorable à son observation utilise une lunette astronomique équipée d'un appareil photographique.



Pour un observateur terrestre, Jupiter est vue sous un angle  $\alpha$  qui varie suivant la distance Terre-Jupiter. Les orbites de la Terre et de Jupiter sont assimilées à des cercles dans un même plan, ayant pour centre le Soleil, de rayons respectifs  $R_T = 150 \times 10^6 km$  et  $R_J = 780 \times 10^6 km$  décrits dans le même sens. Jupiter est modélisée par une sphère de diamètre  $d_J = 140 \times 10^3 km$ .

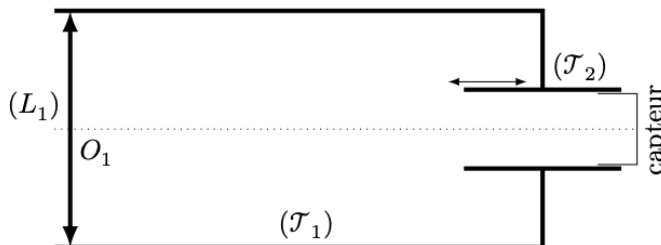
1. Calculer sous quel angle maximal  $\alpha_0$  on voit Jupiter depuis la Terre.
2. Cette situation, la plus favorable à l'observation, porte le nom d'opposition de Jupiter. Proposer une explication pour ce nom.

On admet que chacune des orbites est décrite à vitesse constante (différente pour la Terre et pour Jupiter) et que les périodes de révolution (temps mis pour décrire une orbite complète)  $T_J$  et  $T_T$  vérifient la troisième loi de Kepler  $T_T^2 = KR_T^3$  et  $T_J^2 = KR_J^3$ , où  $K$  est une constante qui ne dépend pas de la planète considérée. On donne  $T_T = 362,25$  jour.

3. Calculer  $T_J$  et le temps qui s'écoule entre deux oppositions de Jupiter.

À cause des imperfections du modèle, la valeur de  $\alpha_0$  n'est pas exactement celle calculée dans la question 1, mais  $\alpha_0 = 50''$  ( $3600'' = 1^\circ$ ). Cette valeur sera adoptée pour toute la suite du problème.

L'astronome amateur désire photographier la planète Jupiter vue depuis la Terre à l'opposition. Il utilise une lunette astronomique (voir schéma ci-dessous, à gauche) dont l'objectif est assimilé à une lentille mince convergente  $L_1$  de diamètre  $d_1 = 235 mm$  et de distance focale  $f_1 = 2350 mm$ . Cette lentille est montée sur un tube  $\tau_1$ . Une caméra CCD est fixée sur un tube  $\tau_2$  appelé « porte oculaire ». La mise au point est faite en faisant coulisser le tube  $\tau_2$ . Dans toute la suite, du problème, on se placera dans le cadre de l'optique géométrique et des conditions de Gauss.

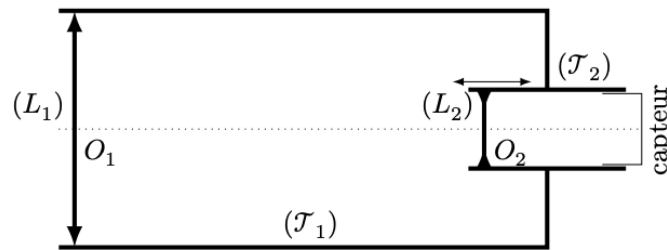


Le fabricant de la caméra donne les caractéristiques techniques suivantes pour le capteur : modèle ICX618, type CCD, noir et blanc, rectangulaire de diagonale  $d_c = 4,48 mm$ , surface  $S_c = 9,63 mm^2$ , comptant  $N = 307200$  pixels de forme carrée.

4. Calculer la largeur  $\ell_c$  et la hauteur  $h_c$  du capteur, ainsi que la largeur  $\varepsilon_c$  d'un pixel.

5. Expliquer pourquoi il est raisonnable de considérer que Jupiter est située à l'infini, ce que l'on supposera pour toute la suite.
6. À quelle distance de  $L_1$  faut-il placer le capteur pour y obtenir une image nette de Jupiter. Dans la mesure où Jupiter est vue sous un angle  $\alpha_0$ , déterminer la dimension  $L$  de la tâche sur le capteur et le nombre de pixels qu'elle couvre.
7. On considère que la condition précédente n'est pas réalisée. Le capteur est alors distant d'une distance  $\varepsilon_0$  de la position de netteté optimale, en avant ou en arrière. En considérant comme objet le point de Jupiter sur l'axe optique, et en traçant l'image d'un faisceau lumineux provenant de ce point, montrer que l'image de ce point est une tâche de diamètre  $\varepsilon_t$  que le capteur soit trop en avant ou trop en arrière de la position de netteté.
8. À quelle condition sur  $\varepsilon_0$  et sur  $\varepsilon_c$  le mauvais positionnement du capteur ne génère-t-il pas de flou sur la photo ? Calculer le décalage  $\varepsilon_0$  maximal admissible pour garder une netteté de l'image.

Pour agrandir l'image de Jupiter sur la photo, une seconde lentille est cette fois placée en amont du capteur. Cette lentille divergente, notée  $L_2$ , de distance focale  $f_2'$  est placée à la distance  $D_{2c} = 200mm$  du capteur. La mise au point se fait en déplaçant le tube  $\tau_2$ , ce qui revient à translater solidairement l'ensemble {capteur- $L_2$ }. On note  $D_{12}$  la distance entre les centres optiques des deux lentilles  $L_1$  et  $L_2$ . On admettra que  $F_1'$  est situé entre  $L_2$  et le capteur.



9. Comment faut-il choisir la distance focale  $f_2'$  et régler la distance  $D_{12}$  pour que le dispositif produise sur le capteur une image de Jupiter 3 fois plus large que précédemment ?
10. Quelle aurait dû être la distance focale de la lentille  $L_1$  pour parvenir à agrandir l'image d'un facteur 3. De combien a-t-on réduit l'encombrement du dispositif, c'est-à-dire la distance entre le capteur et la lentille  $L_1$  en utilisant une seconde lentille divergente ?