Exercice 1 – Le kéfir de fruit (9 points)

Le kéfir de fruit est une boisson fermentée, naturellement pétillante et peu sucrée, obtenue par la fermentation à l'aide de grains de kéfir. Ces grains sont constitués de levures et de bactéries, micro-organismes responsables du processus de fermentation.



Grains de kéfir
D'après mnhn.fr/fr

L'objectif de cet exercice est d'étudier différents paramètres de la préparation du kéfir susceptibles d'influencer ses caractéristiques gustatives, en particulier les paramètres liés à la fermentation.

On peut trouver sur internet une recette permettant de produire 1 litre de kéfir de fruit :

- ingrédients :
  - 20 g de grains de kéfir ;
  - 20 g de sucre ;
  - 2 tranches de citron ;
  - 1 figue sèche ;
  - quantité suffisante d'eau du robinet pour obtenir 1 L de boisson ;
- recette :
  - introduire tous les ingrédients dans un grand bocal fermé ;
  - laisser fermenter à température ambiante dans un endroit sec, à l'abri de la lumière, durant au moins 24 h.

1. Détermination de la concentration des ions chlorure présents dans l'eau du robinet

La teneur en ions chlorure de l'eau du robinet doit être contrôlée car une concentration trop élevée détruit les bactéries, empêchant ainsi les transformations chimiques qui se produisent lors de la fermentation.

On réalise le titrage par conductimétrie d'un volume V_1 = 250,0 mL d'eau du robinet par une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+(aq)$; $NO_3^-(aq)$) de concentration C = 1,00 x 10^{-2} mol·L^{-1}.

L'équation de réaction modélisant la transformation support de ce titrage est :

$$Ag^+(aq) + C\ell^-(aq) \rightarrow AgC\ell(s)$$

Données :

- masse molaire atomique du chlore :
  - $M(C\ell)$ = 35,5 g·mol^{-1} ;
- conductivités ioniques molaires à 25 °C de quelques ions :
  - $\lambda(C\ell^-)$ = 7,6 mS·m^2·mol^{-1} ;
  - $\lambda(NO_3^-)$ = 7,1 mS·m^2·mol^{-1} ;
  - $\lambda(Ag^+)$ = 6,2 mS·m^2·mol^{-1}.

Q1. Schématiser le dispositif du titrage et légender le matériel et la verrerie, en identifiant clairement où se situent la solution titrante et la solution titrée.

On souhaite étudier l'évolution des quantités de matière des espèces $C\ell^-$, Na^+, et $AgC\ell$ présentes dans le milieu au cours du titrage et prévoir l'allure de la courbe de titrage. Un programme en langage Python permet de simuler le titrage réalisé, en prenant une valeur de concentration de la solution titrée proche de celle attendue. Un extrait de ce programme est fourni sur la figure 1.

```
1  from pylab import *
2
3  C1=5E-4        # Concentration solution titrée en mol/L
4  V1=            # Volume de solution titrée en mL
5  C=             # Concentration solution titrante en mol/L
6  Vmax=25        # Volume maximal affiché en mL
7  VE=            # Calcul du volume à l'équivalence en mL
8
9  ### Listes des quantités de matière [initiale, à VE, à Vmax] (en mol)
10 ### Quantité de matière en ions argent (en mol)
11 ntitrant=[0,0,C*(Vmax-VE)*0.001]
12 ### Quantité de matière en ions chlorure (en mol)
13 ntitré=[C1*V1*0.001,0,0]
14 ### Quantité de matière en chlorure d'argent formé (en mol)
15 nproduit=
16
17 V=[0,VE,Vmax]
```

Figure 1. Extrait du programme en langage Python

Q2. Recopier sur la copie les lignes de code 4 et 5 et les compléter par une valeur numérique.

Q3. Recopier sur la copie la ligne de code 7 et la compléter par l'expression du volume à l'équivalence en fonction des données définies dans le programme Python.

Les lignes de code 11, 13 et 15 permettent de calculer les quantités de matière pour les espèces chimiques mentionnées sur la simulation. La ligne de code 15 donne les expressions des quantités de matière du chlorure d'argent formé pour trois volumes versés différents de solution titrante : V = 0 ; V = VE et V = Vmax.

Q4. Recopier puis compléter la ligne 15 du programme sur la copie, en utilisant les paramètres C et VE, sur le même modèle que les lignes 11 et 13.

L'ion nitrate NO_3^- est une autre espèce ionique présente dans le milieu réactionnel : cette espèce ne participe pas à la transformation chimique mise en jeu.

Après exécution, le programme de simulation fournit la figure de l'**ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE** représentant l'évolution, au cours du titrage, des quantités de matière des espèces qui interviennent dans la réaction support du titrage : Ag^+, $C\ell^-$ et $AgC\ell$.

Q5. Tracer sur la figure de l'**ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE** l'évolution de la quantité de matière des ions nitrate en fonction du volume *V* de solution titrante ajouté.

Q6. À l'aide des courbes fournies par le programme de simulation et présentées sur l'**ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE**, interpréter qualitativement l'évolution de la conductivité au cours du titrage.

Une fois le titrage réalisé, on trace l'évolution de la conductivité du mélange, notée σ, en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On obtient les résultats expérimentaux fournis en figure 2.

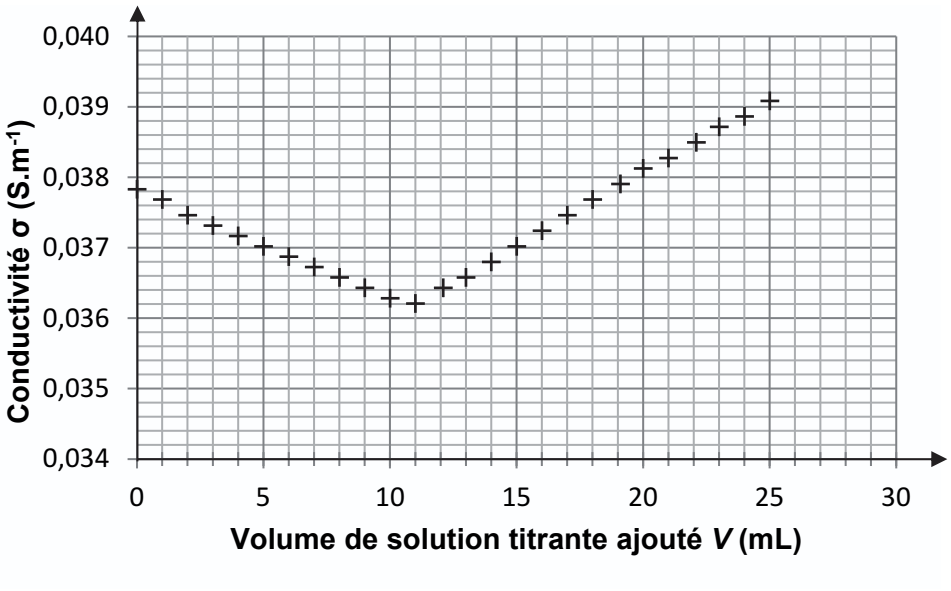


Figure 2. Suivi conductimétrique du titrage de l'eau du robinet

La teneur maximale en ions chlorure permettant l'activité fermentaire des bactéries contenues dans les grains de kéfir est de 2 g·L^{-1}.

Q7. Déterminer la concentration en masse en ions chlorure de cette eau du robinet et conclure sur son utilisation pour réaliser du kéfir.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite donc d'être correctement présentée.

2. Évolution de la cinétique de la réaction de fermentation

Lors du processus de fermentation, le glucose apporté par le sucre est transformé en éthanol et en dioxyde de carbone : le dégagement gazeux qui en résulte est responsable de l'aspect pétillant de cette boisson.
On se propose d'étudier la cinétique de cette fermentation, qu'on modélise par l'équation de réaction suivante :

$$C_6H_{12}O_6(aq) \rightarrow 2\ CH_3CH_2OH(aq) + 2\ CO_2(g)$$

Données :

- masse molaire moléculaire : $M(C_6H_{12}O_6) = 180{,}0$ g·mol^{-1}.

La méthode étudiée consiste à suivre l'évolution de la concentration en éthanol au cours du temps dans le milieu réactionnel, à l'aide d'une sonde spécifique.

Pour cela, on prépare au laboratoire un litre de kéfir de fruit et on mesure la concentration en éthanol dissous dans le milieu réactionnel à l'aide d'une acquisition informatisée. La recette utilisée est celle proposée en début d'énoncé, les 20 g de sucre de la recette étant remplacés par 20 g de glucose. Pour la suite de l'exercice, on note $V_{Boisson}$ le volume de boisson préparé.

Q8. Citer une autre méthode envisageable pour suivre la cinétique de cette réaction de fermentation.

Afin de suivre la cinétique de la réaction de fermentation par la méthode choisie, il est nécessaire de relier la concentration en glucose à la concentration d'éthanol dans le milieu réactionnel.

Q9. Montrer que l'évolution de la quantité de matière de glucose au cours du temps peut être définie à partir de la quantité de matière d'éthanol selon l'expression littérale :

$$n_{glu}(t) = n_{glu}(t_0) - \frac{C_{éth}(t) \cdot V_{Boisson}}{2}$$

où $n_{glu}(t)$ et $n_{glu}(t_0)$ sont les quantités de matière de glucose respectivement à la date t et à l'instant initial $t_0 = 0$ et $C_{éth}(t)$ est la concentration en quantité de matière d'éthanol à la date t.
On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

On se propose de vérifier que l'évolution de la concentration en glucose suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Q10. À partir de la définition de la vitesse de disparition du glucose et en supposant que cette vitesse suit une loi d'ordre 1, montrer que :

$$\frac{dC_{glu}(t)}{dt} + k \cdot C_{glu}(t) = 0$$

Q11. Justifier que cette équation différentielle admet pour solution une fonction d'expression :

$$C_{glu}(t) = C_{glu}(0) \cdot e^{-k \cdot t}$$

À partir des résultats expérimentaux, on trace l'évolution temporelle du logarithme népérien de la concentration en quantité de matière de glucose, en mol·L^{-1}. Le graphique obtenu est fourni en figure 3.

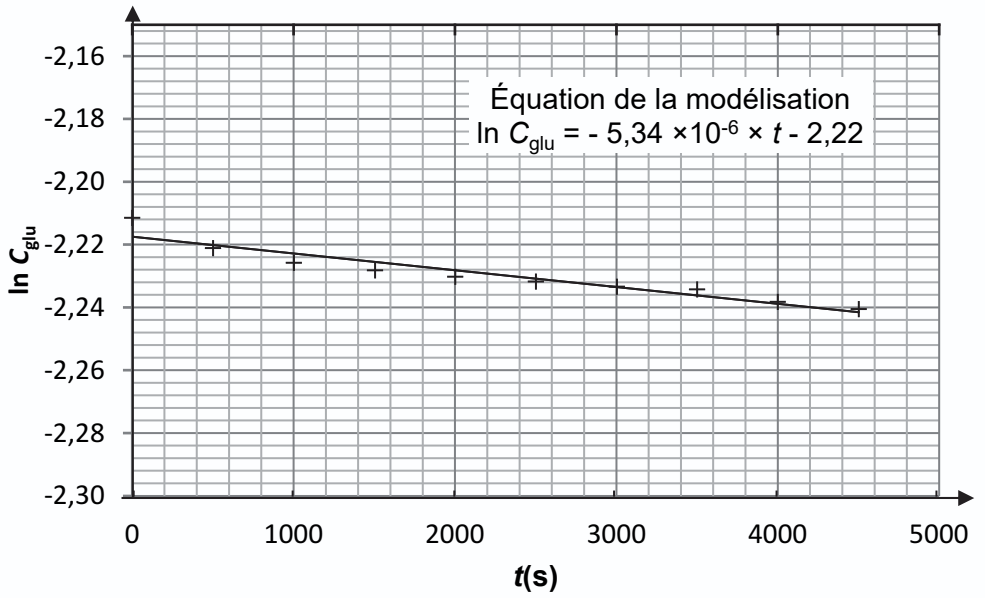


Figure 3. Évolution temporelle du logarithme népérien de la concentration en glucose

Q12. Justifier que ce tracé permet de confirmer que la vitesse de disparition du glucose lors de la fermentation suit bien une loi de vitesse d'ordre 1.

Q13. À partir de l'équation de la modélisation, calculer la masse de glucose initialement introduite pour réaliser cette expérience de fermentation. Commenter.

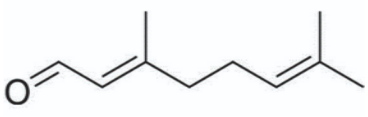
Le temps de demi-réaction peut se calculer à l'aide de l'expression suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

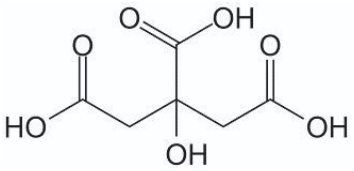
Q14. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction à l'aide des résultats expérimentaux. Conclure quant à la recette fournie en début d'énoncé, sachant que la boisson doit encore contenir du sucre pour être agréable au goût.

3. Arôme de la boisson végétale de kéfir

La recette étudiée propose d'ajouter quelques tranches de citron pour donner un goût acidulé. Cet agrume contient dans son écorce des espèces chimiques telles que le limonène et le citral ; son jus est riche en acide citrique.
On se propose dans cette partie d'identifier les espèces présentes dans la boisson préparée et qui pourraient alors être responsables du goût acidulé de la boisson.



Citral



Acide citrique

Figure 4. Formules topologiques du citral et de l'acide citrique

Données :

- données de spectroscopie infrarouge :

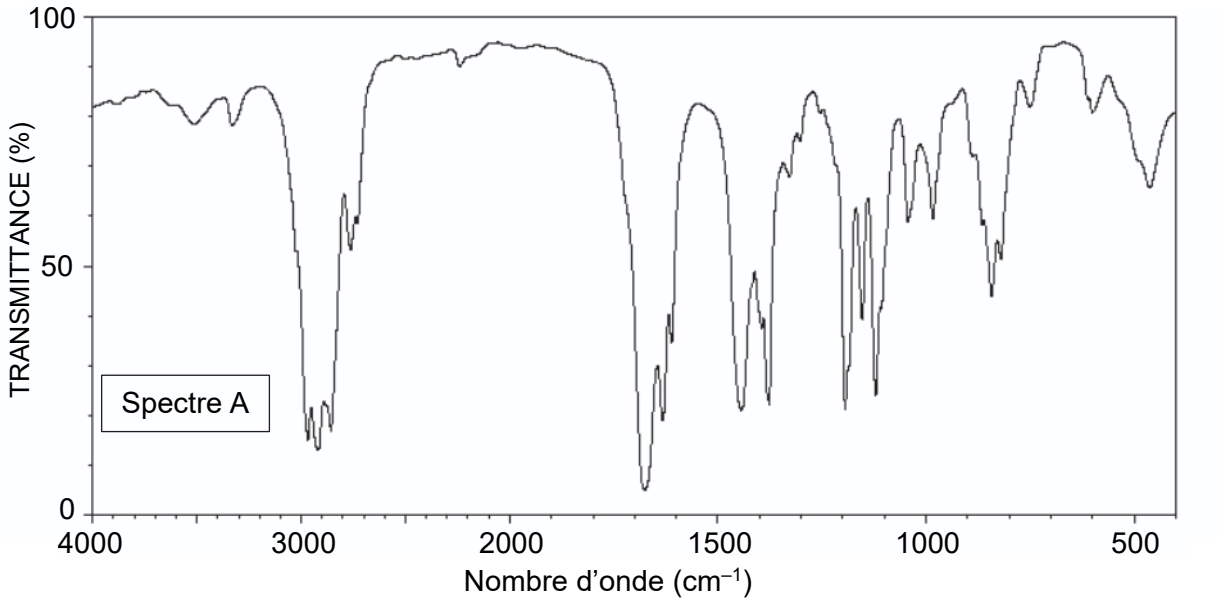
Liaison	O–H	C–H	C=C	C=O
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3200 – 3700	2850 – 3100	1620 – 1680	1650 – 1730
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

- données de solubilité de différents composés présents dans le citron :

Espèce chimique	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'acétate d'éthyle	Solubilité dans le cyclohexane
Limonène	Faible	Convenable	Grande
Citral	Très faible	Convenable	Grande
Acide citrique	Grande	Grande	Nulle

- miscibilité des différents solvants avec l'eau :

acétate d'éthyle	cyclohexane
faible	nulle



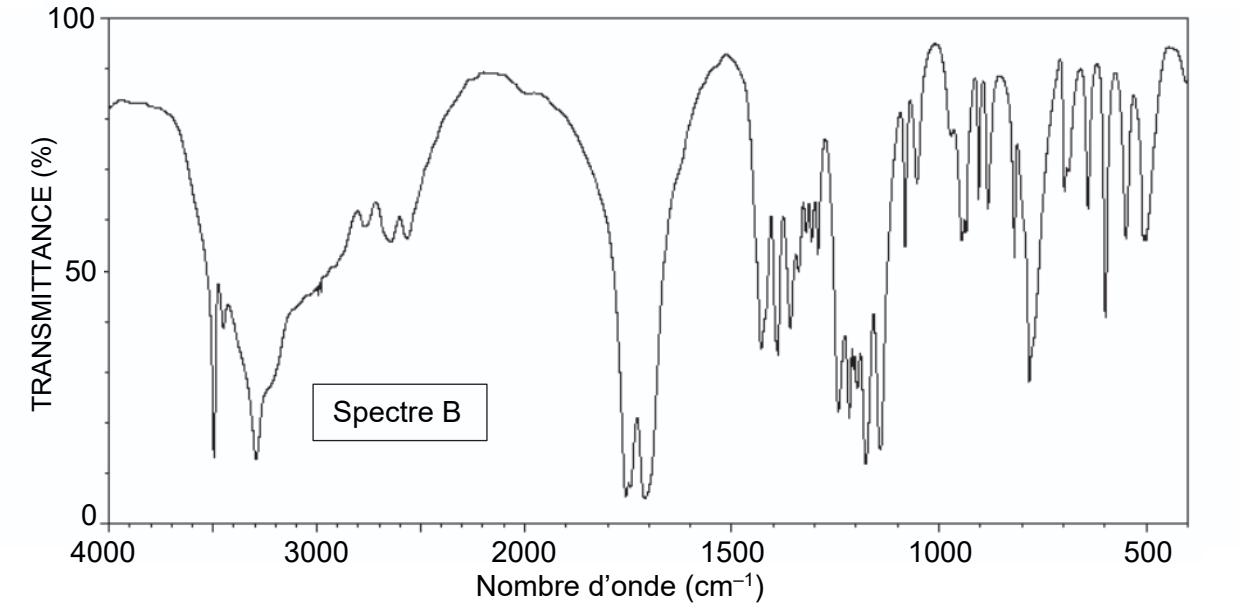


Figure 5. Spectres d'absorption de deux espèces présentes dans un citron

Q15. Attribuer chacun des deux spectres présentés au citral et à l'acide citrique. Justifier.

On souhaite identifier les espèces présentes dans le kéfir préparé. Pour cela, on réalise leur extraction à l'aide d'un solvant.

Q16. Choisir, en justifiant, parmi l'eau, l'acétate d'éthyle et le cyclohexane, le solvant le plus approprié pour extraire simultanément le citral, l'acide citrique et le limonène présents dans le kéfir.

Après l'extraction, on réalise une chromatographie sur couche mince pour analyser l'extrait, noté K. Après révélation avec une solution de permanganate de potassium, on obtient un chromatogramme dont une représentation est donnée en figure 6.

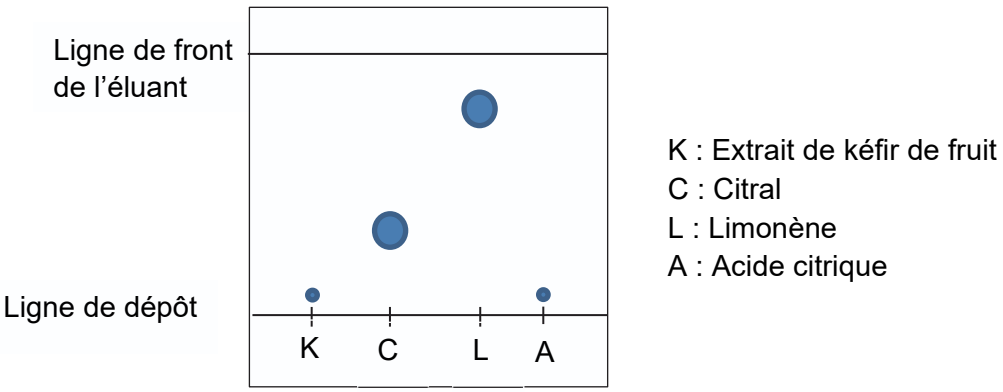
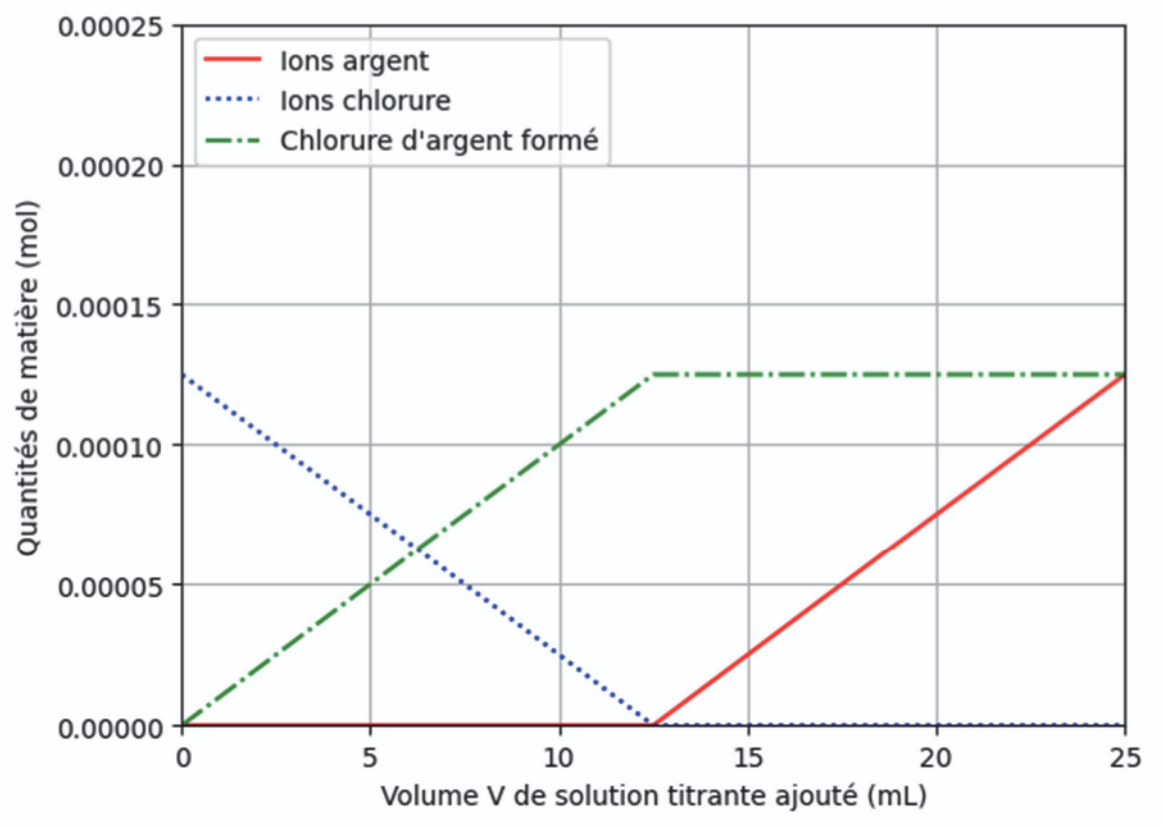


Figure 6. Schéma du chromatogramme obtenu

Q17. En analysant le chromatogramme obtenu, déterminer l'espèce issue du citron que l'on retrouve dans la boisson et qui pourrait être responsable du goût acidulé du kéfir.

ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE



Résultats obtenus après exécution du programme Python