
CHAMPAGNE !

Le candidat est invité à se référer régulièrement à la partie C - Annexes de l'énoncé. Celle-ci regroupe des données utiles à la résolution de certaines questions.

Les différentes parties du sujet sont indépendantes.

Partie A - Fabrication du champagne

Que ce soit lors de réceptions ou lorsqu'il est repêché dans une cargaison vieille de 170 ans, le champagne sait se faire remarquer. Son élaboration nécessite un travail rigoureux et précis de la part du vigneron, en étroite collaboration avec des œnologues. La physico-chimie du champagne a été étudiée par Pierre-Gilles de Gennes, l'un des prix Nobel français, et plus récemment par Gérard Liger-Belair et son équipe de chercheurs à Reims. Bulles, composition chimique, mouvements de fluide : le champagne est un objet d'études complet et ce sujet en aborde quelques aspects.

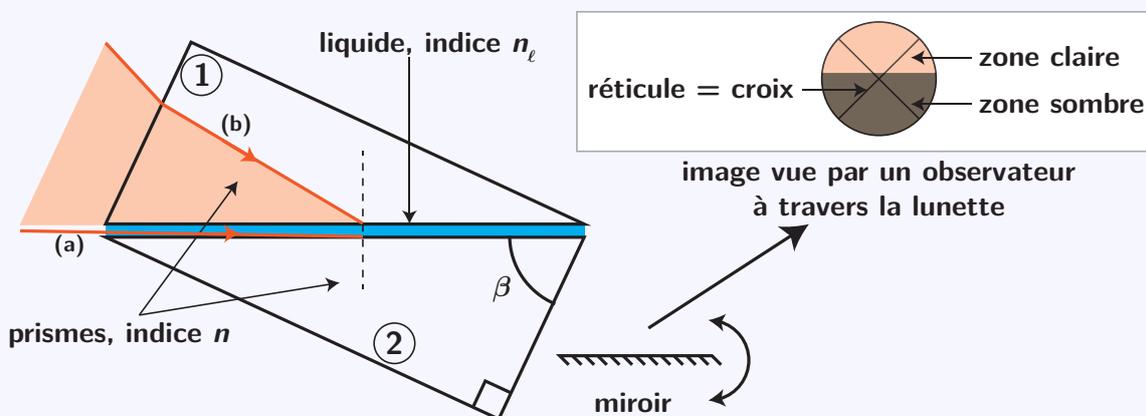
I Mesure du taux de sucre dans le jus de raisin

Afin de contrôler la maturité des raisins dans les vignes, les viticulteurs ont besoin de connaître la teneur en sucre dans le jus des raisins avant la récolte.

Une méthode consiste à utiliser un appareil appelé réfractomètre permettant de mesurer l'indice de réfraction du jus. L'indice varie avec la concentration en sucre : des courbes permettent alors d'en déduire la quantité de sucre et le degré d'alcool espéré du futur vin.

Document 1

Le schéma d'un réfractomètre d'Abbe est représenté ci-dessous :

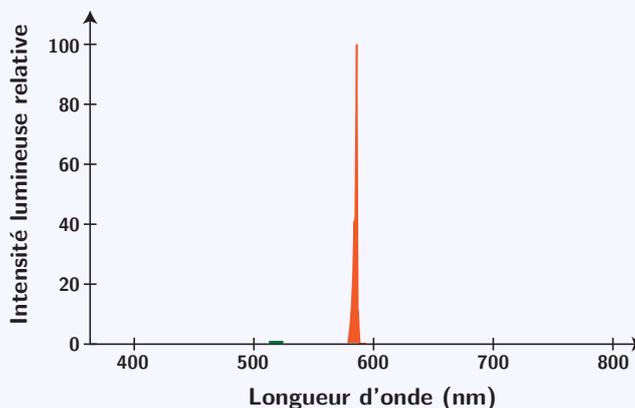


Il est constitué de deux prismes en verre d'indice n entre lesquels est positionné un mince film de liquide issu du raisin dont on veut mesurer l'indice de réfraction n_l .

- Le prisme d'entrée (1) est accolé à une lampe à vapeur de sodium et permet d'éclairer le liquide en incidence rasante (rayon (a)).
- Les rayons traversant le prisme (2) sont envoyés sur un miroir dont on peut contrôler l'inclinaison.
- après réflexion, ces rayons sont alors observés par l'utilisateur à l'aide d'une lunette ; l'observateur règle la position du miroir de sorte à placer la limite de séparation entre la zone claire et la zone sombre au centre du réticule (croix).

Document 2

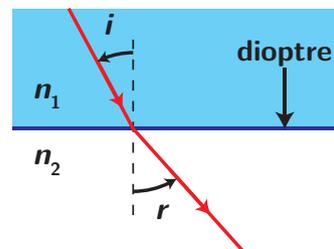
Spectre d'une lampe à vapeur de sodium basse pression :



Q - 1. Pour quelles raisons a-t-il été choisi d'éclairer le dispositif à l'aide d'une lampe à vapeur de Sodium ? Justifier.

On rappelle la loi de Snell-Descartes pour le passage d'un rayon lumineux au travers d'un dioptre séparant deux milieux d'indices n_1 et n_2 , avec i l'angle d'incidence et r l'angle de réfraction :

$$n_1 \sin i = n_2 \sin r \quad (1)$$



Q - 2. On considère que $n_1 > n_2$. Définir le phénomène de réflexion totale, et préciser à quelle condition sur i le phénomène de réflexion totale se produit.

Q - 3. Reproduire et compléter le schéma du document 1 en indiquant le chemin parcouru par le rayon (a) en incidence rasante. On suppose que $n > n_\ell$, et on note r_1 l'angle de réfraction à l'interface liquide-verre, i_2 et r_2 respectivement l'angle d'incidence et l'angle de réfraction sur la face de sortie du prisme. L'indice de l'air sera quant à lui pris égal à 1.

Q - 4. Montrer qu'il existe un lien entre r_2 et l'indice n_ℓ du liquide. Calculer la valeur numérique de n_ℓ pour $n = 1,732$, $r_2 = 24,2^\circ$ et $\beta = 38,1^\circ$, l'expérience ayant été réalisée à 20°C .

Q - 5. En déduire la teneur approximative en sucre à l'aide du tableau suivant :

Indice de réfraction à 20°C	1,3577	1,3592	1,3607	1,3621	1,3635	1,3650	1,3665	1,3680	1,3694
Teneur en sucre (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	150	160	170	180	190	200	210	220	230

Q - 6. Indiquer sur le schéma de la question Q - 3. le chemin parcouru par le rayon (b) et conclure quant au fonctionnement du réfractomètre.

II Quelques procédés chimiques de la fabrication du champagne

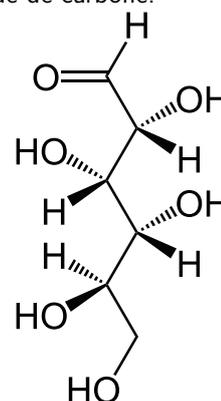
II.1) Fermentation alcoolique

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 le glucose et le fructose du jus de raisin, avec production de dioxyde de carbone.

La molécule de D-glucose est représentée ci-contre.

Q - 7. Identifier les atomes de carbone asymétriques de la molécule de D-glucose.

Q - 8. Représenter une molécule énantiomère et une molécule diastéréoisomère du D-glucose.



Q - 9. Écrire l'équation de la réaction traduisant la fermentation alcoolique subie par le glucose.

Q - 10. En supposant la réaction précédente totale, déterminer la concentration massique en glucose du jus de raisin nécessaire à l'obtention d'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 100 mL de vin. On considère que le volume total de liquide ne varie pas pendant cette fermentation.

Q - 11. 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 $P = 1,00 \text{ bar}$ et $T = 20^\circ\text{C}$

Q - 12. En réalité, lorsqu'on vinifie, il faut en moyenne 17 g de sucre pour obtenir 1° d'alcool. Évaluer le rendement moyen de la fermentation alcoolique.

Q - 13. Proposer une interprétation à la miscibilité totale de l'éthanol avec l'eau.

II.2) Fermentation malolactique

a) Etude de la réaction

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 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ en acide lactique $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ 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

Q - 14. Donner le nom de l'acide lactique en nomenclature systématique.

Q - 15. Écrire l'équation de la réaction de FML. Préciser le rôle possible des bactéries.

Q - 16. Les différents pKa des couples relatifs aux deux acides sont donnés en annexe ; proposer une interprétation qualitative à la diminution de l'acidité du vin lors de la transformation.

Q - 17. 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.

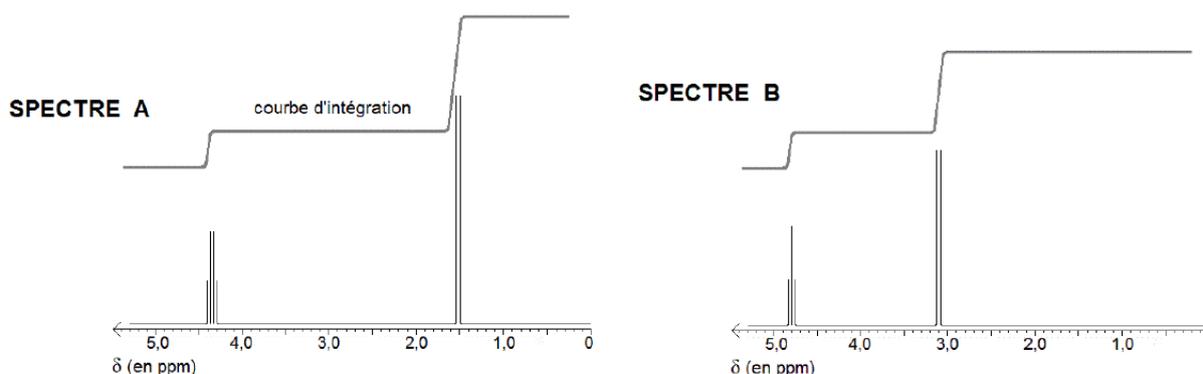


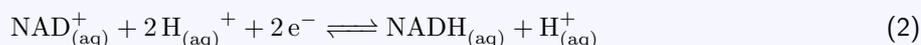
FIGURE 1 – Spectres RMN de l'acide lactique et malique et leur courbe d'intégration.

b) Suivi spectrophotométrique de la fermentation malolactique

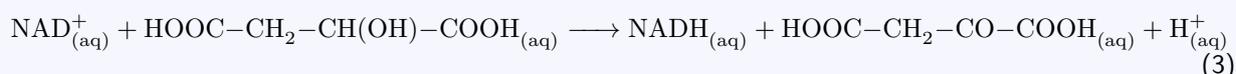
On cherche à mesurer la concentration en acide malique au cours du temps afin de vérifier l'état d'avancement de la FML.

Document 3 : Dosage enzymatique de l'acide malique (d'après Boehringer)

Une méthode introduite par Boehringer pour doser des acides carboxyliques (acétique, citrique, lactique, succinique) ainsi que l'éthanol, le glycérol, le glucose, le fructose,... consiste à utiliser une coenzyme appelée nicotinamide-adénine-dinucléotide (notée NAD^+) introduite en excès qui peut fixer réversiblement deux protons selon la demi-équation d'oxydo-réduction :



Par un choix pertinent de conditions expérimentales on peut rendre la réaction entre NAD^+ et l'espèce à doser totale. Dans le cas de l'acide malique, on utilise (entre autres) une enzyme spécifique, la L-malatedéshydrogénase (notée L-MDH). Dans le cas d'une teneur moyenne du vin en acide malique comprise entre 0 et $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, le volume de solution de L-MDH à choisir est de 5% du volume de NAD^+ versé initialement. L'équation de la réaction du dosage est alors :



d'après « Pratiquer les contrôles analytiques en œnologie » de Chantal Bonder et Raymond Silvestre

Document 4 : Matériel à disposition au laboratoire

Verrerie :

- Bêchers de différents volumes
- Pipettes jaugées (1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL)
- Fioles jaugées (50 mL, 100 mL, 200 mL)
- Cuves de spectrophotométrie

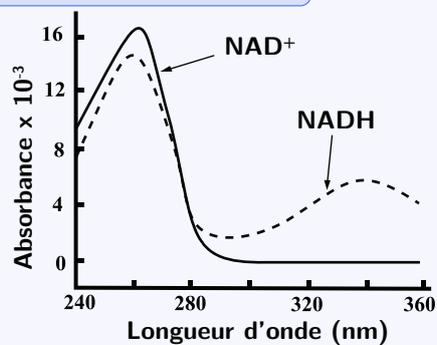
Solutions :

- Solution de NAD^+ de concentration typique $c = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution d'acide malique de concentration massique $t = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution de L-MDH

Matériel :

- Spectrophotomètre
- Ordinateur avec logiciel de traitement de données

Document 5 : spectre d'absorption de NADH et NAD^+



Q - 18. À l'aide des documents 3 à 5, élaborer un protocole expérimental permettant d'obtenir la concentration massique en acide malique dans $V = 20 \text{ mL}$ de vin. On explicitera les différentes étapes et on justifiera soigneusement les choix effectués.

Après prélèvement et mesure chaque jour de la concentration en acide malique dans le vin subissant une FML forcée par addition de bactéries, on obtient la courbe suivante pour une température de fermentation maintenue à 20°C :

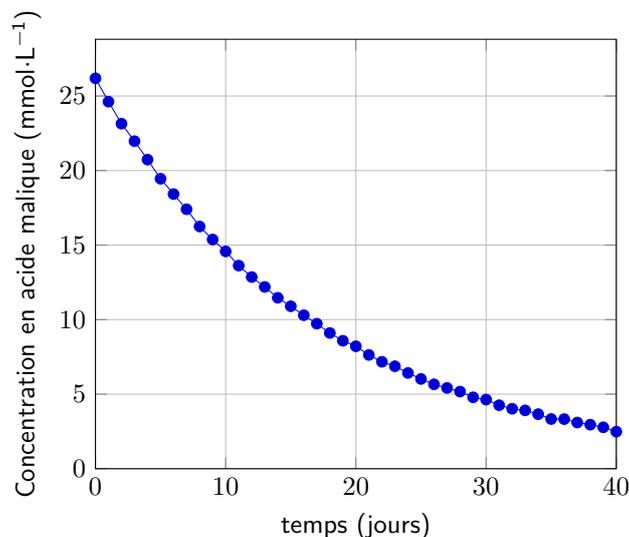


FIGURE 2 – Courbe expérimentale de l'évolution de la concentration en acide malique au cours du temps

Q - 19. Définir le temps de demi-réaction et le déterminer graphiquement.

Q - 20. Reproduire qualitativement l'allure de la courbe précédente et superposer, en justifiant, l'allure de la courbe :

- si la fermentation avait été réalisée à 25 °C ;
- si le vigneron n'avait pas ajouté de bactéries lors de la FML.

II.3) Commercialisation du vin et acidité

L'acidité d'un vin, y compris d'un vin de Champagne, est essentielle dans la dégustation et la conservation. C'est pourquoi elle a besoin d'être contrôlée lors de son élaboration, mais également avant sa commercialisation. En France, l'acidité totale, quantité d'ions H_3O^+ libérable par litre de vin, doit dépasser $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume d'une solution de soude titrée nécessaire pour amener un échantillon de vin à un pH de 7,00. A noter enfin que le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre sous forme libre ne sont pas compris dans l'acidité totale. Un protocole possible consiste à effectuer un suivi pH-métrique : on prélève un volume $V_c = 20,0 \text{ mL}$ de champagne dégazéifié que l'on place dans un bécher dans lequel on place la sonde pH-métrique. On mesure alors le pH en fonction du volume de solution de soude de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ versé à l'aide d'une burette graduée et l'on obtient une courbe voisine de celle qui figure ci-dessous :

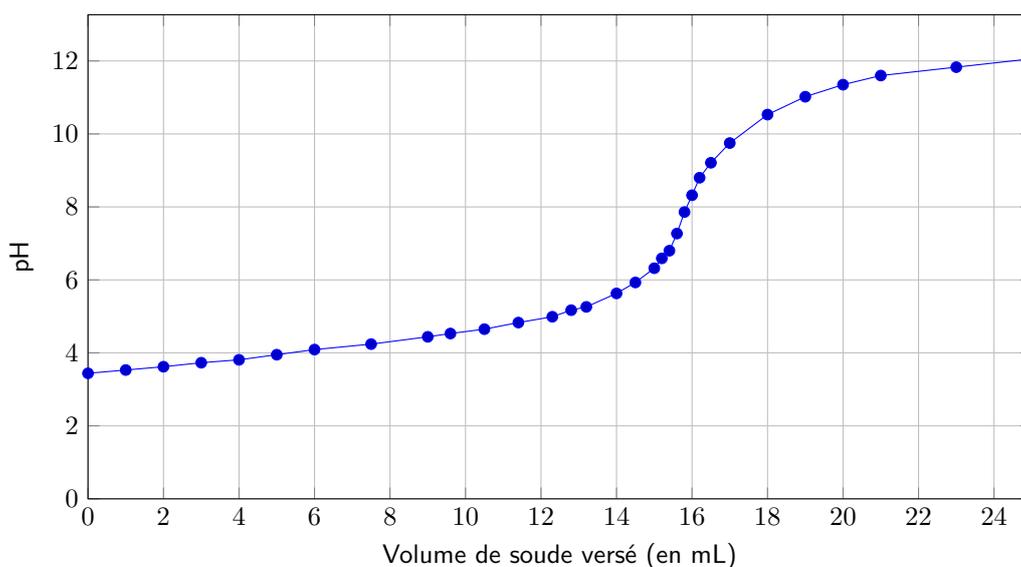


FIGURE 3 – Courbe expérimentale de l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé

Q - 21. Proposer un protocole pour dégazéifier un échantillon de vin de Champagne.

Q - 22. À partir de la courbe obtenue, calculer l'acidité totale définie par la législation.

Q - 23. Pour l'Union Européenne, l'acidité totale d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique (formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) par litre : il s'agit de la masse d'acide tartrique nécessaire pour fournir la quantité d'ions H_3O^+ correspondant à l'acidité totale, sachant que l'acide tartrique est un diacide, c'est-à-dire qu'il peut libérer deux protons H^+ . Exprimer l'acidité totale en acide tartrique de l'échantillon étudié.

Q - 24. À l'aide de vos connaissances et des données fournies en annexe, proposer avec précision et en justifiant vos choix un autre protocole expérimental de détermination de l'acidité totale d'un vin sans utiliser de pH-mètre. Indiquer également s'il peut être plus ou moins précis que le protocole ici présenté.

Partie B - Ouverture d'une bouteille de champagne

I Éjection du bouchon de liège



Q - 25. Lors de l'ouverture d'une bouteille de champagne, le bouchon peut s'avérer être un projectile dangereux en raison de la forte pression qui règne à l'intérieur de la bouteille (à température ambiante de 20 °C, elle avoisine 6 bars). Estimer jusqu'à quelle hauteur il est possible d'amener un bouchon de liège dans l'air lorsqu'il est éjecté du gilot d'une bouteille pleine. On précise que $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$.

Pour répondre à cette question, il appartient au candidat de modéliser la situation. Il est notamment attendu de sa part :

- qu'il schématise la situation expérimentale ;
- qu'il introduise les grandeurs physiques pertinentes et qu'il associe à chacune d'elles une notation ;
- qu'il précise les lois physiques qu'il est amené à utiliser ainsi que les hypothèses et approximations qu'il est amené à formuler ;
- que ses calculs soient menés littéralement mais qu'ils aient pour but final d'obtenir une valeur numérique typique pour des conditions expérimentales réalistes ;
- qu'il critique les résultats obtenus et propose des améliorations à la modélisation qu'il aura conduite.

II Etude des bulles de champagne

Il n'est pas rare de discuter des bulles de champagne lors de sa dégustation : on leur confère un gage de qualité, particulièrement lorsqu'elles sont fines. Cette partie s'attache à expliquer l'origine de ces bulles, mais également les paramètres qui influent sur leur forme.

II.1) Mécanisme de formation des bulles au sein du liquide

a) Loi de Henry et dioxyde de carbone

Document 6 : Loi de Henry

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un liquide, une partie de ce gaz se dissout dans le liquide. Si on note P_i la pression de l'espèce chimique en phase gazeuse et c_i sa concentration molaire dans la phase liquide, ces deux grandeurs suivent, à l'équilibre, une relation de proportionnalité appelée loi de Henry :

$$c_i = k_H P_i \quad (4)$$

où k_H s'appelle la constante de Henry dont la valeur dépend fortement de la température, suivant la loi :

$$k_H = k_0 \exp\left(\frac{\alpha}{T}\right) \quad (5)$$

avec $k_0 = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, $\alpha = 2405 \text{ K}$ et T la température s'exprimant en kelvin.

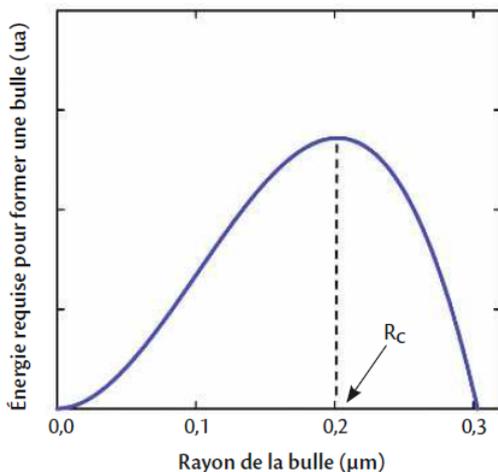
Lorsque la concentration molaire dépasse celle prévue par la loi de Henry, le liquide est dit **sursaturé**, il doit évacuer une partie du gaz dissous pour retrouver un nouvel état d'équilibre qui vérifie la loi de Henry.

- Q - 26. À l'aide du document précédent, expliquer en quoi il serait dangereux de laisser une bouteille de champagne dans une voiture en plein été de manière prolongée.
- Q - 27. Évaluer la concentration massique en dioxyde de carbone dissoute dans une bouteille de champagne fermée à une température de 20 °C.
- Q - 28. Expliquer en quoi l'ouverture de la bouteille implique *a priori* la formation des bulles au sein du liquide.

b) Localisation des pouponnières de bulles

Document 7 : la notion de rayon critique

Nous venons de voir qu'à l'ouverture de la bouteille, le champagne devient sursaturé en gaz carbonique. Il doit évacuer cet excès de CO_2 dissous afin de retrouver un état d'équilibre thermodynamique. Cet état de sursaturation du champagne en gaz carbonique est certes une condition nécessaire, mais pas encore suffisante pour y voir apparaître des bulles. En effet, créer des bulles au sein d'une phase liquide n'est pas chose aisée. Pour ce faire, il faut vaincre les forces de cohésion (ce sont les interactions dites de Van der Waals) qui relient les molécules du liquide entre elles. Former spontanément des bulles de gaz dans le liquide nécessite de briser ces liaisons et cela requiert beaucoup d'énergie, donc beaucoup de gaz carbonique dissous. Or il n'y a tout simplement pas assez de gaz carbonique dissous dans un champagne pour permettre ainsi la formation spontanée de bulles.



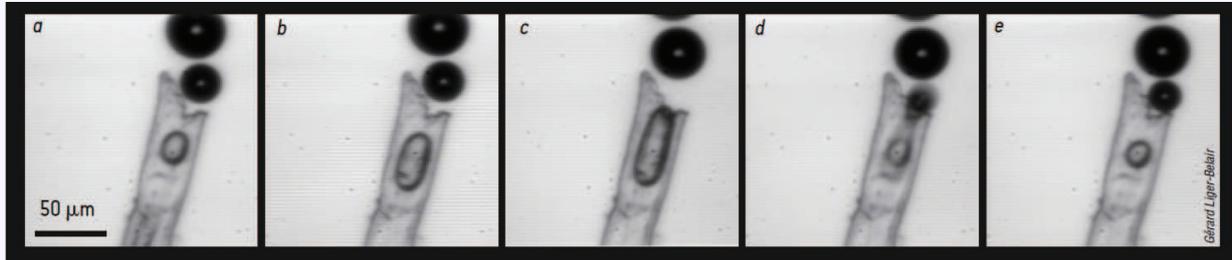
Du fait de cette barrière énergétique inhérente au liquide lui-même, les bulles de champagne ne peuvent pas se créer ex nihilo. Un calcul basé sur les lois de la thermodynamique nous apprend que des bulles dont le rayon est inférieur à un rayon dit « critique » ne pourront pas grossir en absorbant du gaz carbonique dissous. À l'ouverture d'une bouteille de champagne, ce rayon critique se situe autour de 0,2 µm, soit 0,2 millième de millimètre.

Les lois de la thermodynamique nous conduisent donc à cette situation qui semble pour le moins paradoxale. Pour que des bulles grossissent dans le champagne, il faut nécessairement que des embryons de bulles de rayon supérieur au rayon critique préexistent au sein de la phase liquide.

Extrait de « Voyage au cœur d'une bulle de champagne » de Gérard Liger-Belair et Guillaume Polidori

Document 8 : Observation microscopique des bulles

Contrairement à une idée reçue, les bulles de champagne ne se forment pas sur les défauts du verre. Ce sont des particules, des fibres de cellulose provenant des torchons d'essuyage ou des microcristaux de tartre présents dans le vin, qui donnent naissance aux bulles. De minuscules bulles d'air ont été piégées dans les anfractuosités de ces particules au moment de verser le champagne. La pression à l'intérieur de ces microbulles d'air étant inférieure à la pression en dioxyde de carbone dissous, ce dernier y diffuse. La bulle gonfle à mesure de la diffusion du dioxyde de carbone, puis s'échappe de sa cavité quand elle a atteint une taille critique.



LES FIBRES CREUSES DE CELLULOSE adsorbées sur la paroi de la flûte (provenant du torchon d'essuyage ou de l'atmosphère) piègent des bulles d'air qui grossissent à mesure de la diffusion du dioxyde de carbone dissous (a-c). Quand la bulle, enrichie en dioxyde de carbone, atteint une taille critique, elle s'échappe (d-e). Dix millisecondes séparent deux clichés successifs.

Extrait de « Pour la Science, Août 2010 » de Gérard Liger-Belair, Régis Gougeon et Philippe Schmitt-Kopplin

À l'aide de ces documents, répondre aux questions suivantes.

- Q - 29. Qu'est-ce que l'interaction de Van der Waals ? Citer un exemple où son effet est observable. Quelles autres forces d'interactions connaissez-vous au sein de liquides ?
- Q - 30. Expliquer, en justifiant, le mécanisme de formation des bulles au sein d'une flûte de champagne.
- Q - 31. Estimer la fréquence d'émission des bulles.

II.2) Montée des bulles

a) Approche théorique

On cherche à étudier la trajectoire des bulles une fois en liberté au sein du liquide de masse volumique $\rho_{\text{liq}} \simeq 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. On se place dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, auquel on adjoint un repère d'espace (O, \vec{e}_z) vertical orienté vers le haut, où \vec{e}_z est un vecteur unitaire. Lors de la montée, la bulle de rayon $r = 1,0 \text{ mm}$ et de masse constante est soumise, outre son poids, à :

- la poussée d'Archimède, notée $\vec{\Pi}$, égale à l'opposé du poids d'un volume d'eau équivalent au volume de la bulle ;
- une force de frottement fluide, appelée force de Stokes, traduisant la résistance de l'eau, de norme $f = 6\pi\eta r v$, où η est la viscosité du champagne et vaut $\eta = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à la température $T = 298 \text{ K}$ et v la vitesse de la bulle.

- Q - 32. Montrer que le poids de la bulle est négligeable devant la poussée d'Archimède. On supposera que la pression de CO_2 dans la bulle vaut $P_{\text{CO}_2} = 1,00 \text{ bar}$.
- Q - 33. En appliquant la deuxième loi de Newton à la bulle, établir l'équation différentielle vérifiée par la bulle. On la mettra sous la forme :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} = \frac{\vec{v}_{\text{lim}}}{\tau} \quad (6)$$

où τ et \vec{v}_{lim} sont des constantes dont on donnera l'expression en fonction de ρ_{liq} la masse volumique du liquide, ρ_{CO_2} celle du CO_2 gazeux, η , r et g .

- Q - 34. Quelle est la dimension de τ ? Justifier.
- Q - 35. En supposant que la vitesse initiale de la bulle est nulle, cette équation admet pour solution :

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_{\text{lim}} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (7)$$

Représenter l'allure du module de la vitesse v en fonction du temps et donner une interprétation physique de τ .

- Q - 36. Calculer la valeur numérique de τ . Quelle approximation peut ainsi être effectuée ?

b) Confrontation expérimentale

L'émission des bulles se fait la plupart du temps de manière périodique, ce qui rend l'étude plus aisée. La méthode expérimentale utilisée par Gérard Liger-Belair et son équipe du laboratoire d'œnologie de Reims en 1999 est présentée ci-dessous.

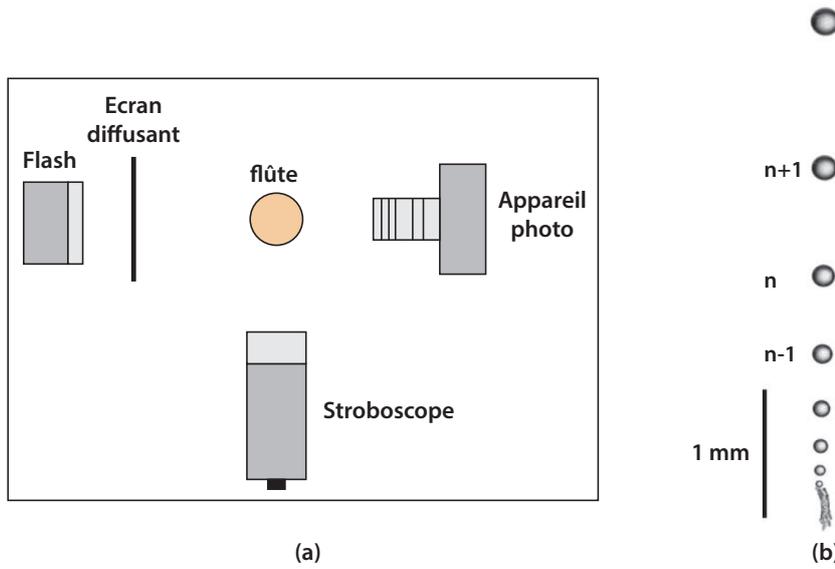


FIGURE 4 – Dispositif expérimental (a) et cliché obtenu par cette méthode (b)

Ils ont cherché à photographier un train de bulles dans une flûte de champagne à un instant donné en se servant d'un appareil photographique dont l'ouverture du diaphragme est synchronisée avec un flash. Un écran en plastique est interposé entre le verre et le flash afin d'homogénéiser la lumière. Les distances sont étalonnées à l'aide d'un papier millimétré collé à la surface du verre. Enfin, on utilise un stroboscope, appareil émettant à intervalles de temps régulier des éclairs de lumière à une fréquence f_b bien choisie.

La figure 4 (b) constitue un exemple de cliché obtenu. À noter que les bulles n'ont pas un rayon constant, ce phénomène sera étudié peu après.

Q - 37. Expliquer en quoi un choix judicieux de la fréquence f_b permet d'avoir accès, en un seul cliché, à une succession de positions occupées par une bulle ?

Q - 38. Qu'observerait-on qualitativement si l'on modifiait légèrement cette fréquence ?

Q - 39. Le cliché précédent a été pris avec $f_b = 20$ Hz. Justifier que la vitesse v_n d'une bulle indiquée n peut être évaluée par l'expression :

$$v_n = f_b \frac{h_{n+1} - h_{n-1}}{2} \tag{8}$$

et effectuer l'application numérique pour la bulle indiquée n sur la figure 4.

On peut également mesurer le rayon de chaque bulle, ce qui permet finalement de tracer la vitesse en fonction du rayon.

Q - 40. En se servant de l'expression de \vec{v}_{lim} établie à la question **Q - 33.**, montrer que le module de \vec{v}_{lim} vérifie $\log(v_{lim}) = A + 2 \log(r)$, où A est une constante et \log est la fonction logarithme décimal. Montrer la cohérence de cette expression avec les résultats expérimentaux.

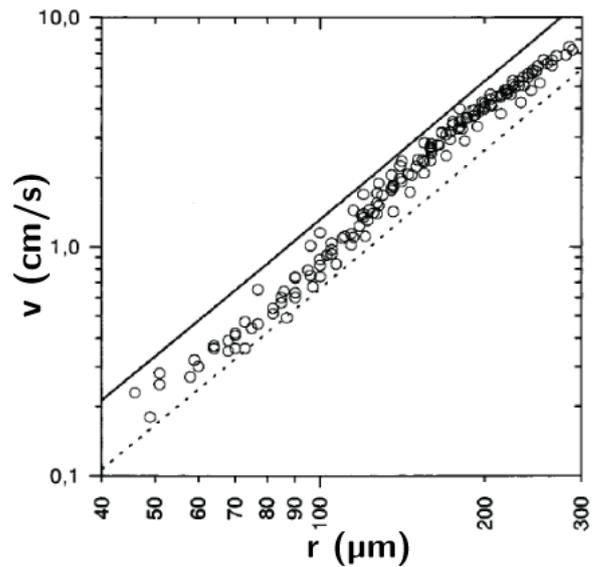


FIGURE 5 – Courbe expérimentale obtenue en échelle logarithmique, les données recueillies étant des ronds (Liger-Belair et al. (2000))

c) Grossissement des bulles

Etudions maintenant le mécanisme de grossissement des bulles de champagne, car on peut constater expérimentalement que le rayon varie au cours du temps. Le phénomène mis en jeu est la diffusion de molécules de CO_2 à l'interface entre la

bulle et le liquide. Localement, la loi de Henry est applicable au niveau de la paroi, ce qui implique que la concentration proche de la bulle de gaz c_B est inférieure à celle c_L dans le liquide. La concentration va s'homogénéiser au cours du temps, ce qui se traduit par un transfert de matière modélisé par l'équation

$$\frac{dn}{dt} = KS\Delta c \tag{9}$$

avec n la quantité de matière de CO_2 transférée dans la bulle de gaz (en mol), S la surface de la bulle, K le coefficient de transfert de matière et $\Delta c = c_L - c_B$ la différence de concentration molaire (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

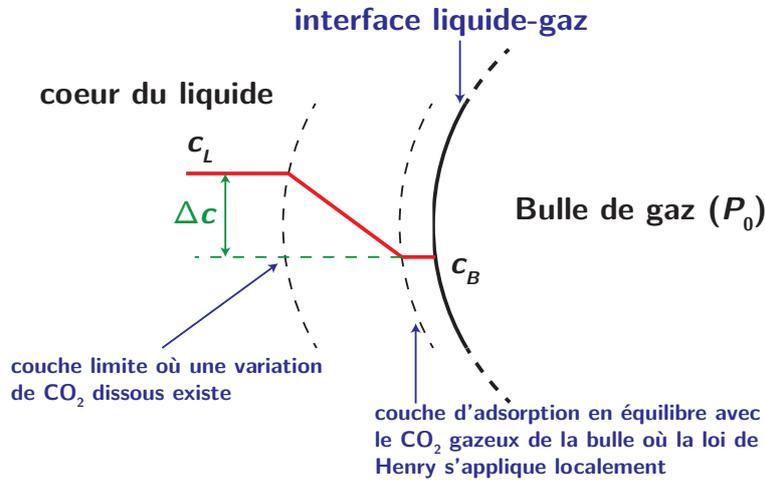


FIGURE 6 – Schéma de l'interface entre la bulle et le liquide, où la concentration en CO_2 dissous est représentée (adapté de Liger-Belair et al. (2002))

- Q - 41. Quelle est la dimension de K ?
- Q - 42. En se servant de la relation des gaz parfaits, montrer que la variation $\frac{dn}{dt}$ est liée à la variation $\frac{dr}{dt}$. On supposera que la pression est constante et vaut $P_0 = 1,00 \text{ bar}$
- Q - 43. En déduire que :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{RT}{P_0} K \Delta c \tag{10}$$

Les mesures expérimentales sont représentées figure 7 ci-contre.

- Q - 44. Montrer que les mesures expérimentales sont en accord avec ce qui précède.
- Q - 45. Parmi les deux séries de données obtenues, laquelle a été obtenue en premier ? Justifier.
- Q - 46. Pour la série de données représentée par des carrés, calculer numériquement la valeur de K . On prendra $\Delta c = 0,080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

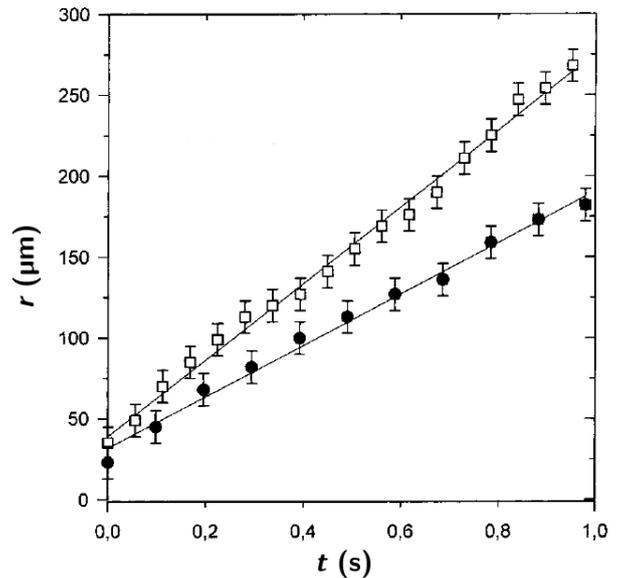


FIGURE 7 – Rayon d'une bulle au cours de son ascension dans une flûte de champagne à deux instants différents (Liger-Belair et al. (2002))

- Q - 47. On dit souvent que les champagnes ayant de fines bulles sont de meilleure qualité. Qu'est-ce qui, d'après l'équation 10, permettrait d'expliquer que ce sont souvent les champagnes ayant vieilli longtemps en cave qui ont naturellement de plus fines bulles que les millésimes récents ?

Par d'autres mesures, il est possible d'avoir accès au coefficient de diffusion D du CO_2 , qui vaut environ $D = 2\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. On montre que D s'exprime en fonction de K par :

$$D = \left(\frac{K}{0,63} \right)^{3/2} \frac{r}{\sqrt{v_{lim}}} \tag{11}$$

- Q - 48. Montrer que les résultats précédents sont cohérents avec la valeur numérique de D .

II.3) Influence des tensioactifs

a) Mesure d'un coefficient de tension de surface

i) Présentation de la tension de surface

Document 9

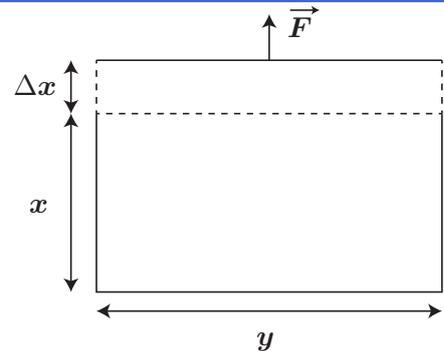
Ménisques sur les bords des verreries, déplacement d'insectes ou flottement d'une aiguille à la surface de l'eau, ces phénomènes classiques sont tous liés à une force qui s'applique à la surface du liquide : la force de tension superficielle. Cette dernière est liée aux interactions entre molécules à l'échelle microscopique : à l'intérieur du liquide, une molécule subit de la part de ses voisins des forces d'attraction qui se compensent, tandis qu'à la surface, ce n'est plus le cas, l'attraction due aux molécules de liquides est beaucoup plus grande que celle des molécules de gaz. On montre que le travail W à apporter pour augmenter de ΔS l'aire de l'interface liquide-gaz s'écrit :

$$W = \gamma \Delta S \quad (12)$$

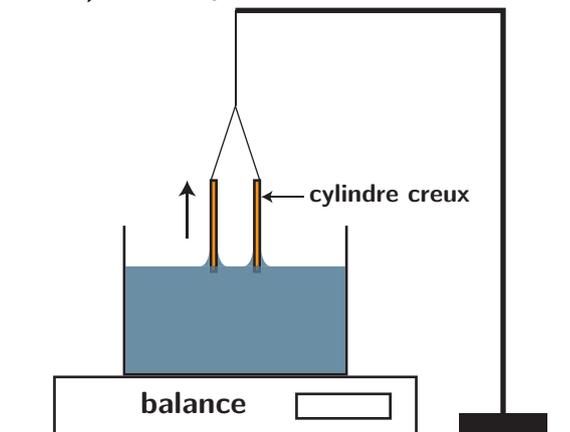
avec γ le coefficient de tension superficielle dépendant du liquide et du gaz mis en jeu à l'interface.

Q - 49. Quelle est la dimension de γ ? On l'exprimera en fonction des dimensions de base du système international. Justifier que γ puisse s'exprimer en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$.

Q - 50. En considérant une lame de savon piégée sur un cadre fermé de dimension x par y , montrer que l'augmentation d'un des côtés $x' = x + \Delta x$ revient à exercer une force \vec{F} sur le liquide d'intensité $F = 2\gamma y$.



ii) Mesure par méthode d'arrachement



Vue en coupe

Une méthode simple de mesure du coefficient de tension superficielle illustrée ci-contre consiste à utiliser le phénomène d'adhésion entre le liquide et un solide, ici un cylindre creux de rayon moyen $R = 27,2 \pm 0,1$ mm, qui plonge dans le liquide. En relevant très lentement le solide, pour rester en état d'équilibre mécanique, on mesure la force que le liquide exerce sur le solide au moment où ce dernier est arraché du liquide. Cette force s'exprime sous la forme

$$F = p\gamma \quad (13)$$

avec p le périmètre de la ligne de contact entre liquide et solide si on choisit un solide bien particulier qui « mouille » bien, par exemple le platine, nettoyé soigneusement pour éviter tout dépôt d'impuretés.

À l'aide d'une balance électronique placée sous le récipient, il est facile de mesurer la tension superficielle. Si initialement la base du solide est immergée, on remonte progressivement le solide de manière à être constamment à l'équilibre : la masse affichée diminue jusqu'à atteindre une masse minimale m_{\min} puis atteint une fois le contact rompu une valeur constante m_{vide}

Q - 51. Expliquer les variations de masse lors de la manipulation.

Q - 52. Déterminer la relation entre le coefficient de tension superficielle γ , les masses mesurées et les paramètres géométriques du cylindre. Effectuer l'application numérique. On donne $\delta m = m_{\text{vide}} - m_{\min} = 1,81 \pm 0,08$ g lors de la réalisation de l'expérience avec du champagne dégazéifié.

Q - 53. Évaluer l'incertitude-type $u(\gamma)$ sachant qu'elle vérifie

$$\frac{u(\gamma)}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{u(\delta m)}{\delta m}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2} \quad (14)$$

Q - 54. Comment diminuer les erreurs expérimentales pour améliorer la mesure?

b) Pression dans une bulle

On s'intéresse à la valeur de la pression dans une bulle de champagne. Deux effets sont à prendre en compte : d'une part la gravité, d'autre part la tension superficielle.

i) Effet gravitationnel

On cherche à déterminer l'évolution de la pression en fonction de la profondeur dans un liquide. On repère la surface de l'eau par son altitude $z = 0$, l'axe vertical (O, \vec{e}_z) est orienté vers le bas, \vec{e}_z étant un vecteur unitaire. En supposant le champ de pesanteur uniforme, la pression dans un fluide de masse volumique ρ_{liq} vérifie la relation de statique des fluides :

$$\frac{dP}{dz} = \rho_{\text{liq}}g \quad (15)$$

Q - 55. En sachant que l'eau est un fluide homogène et incompressible dans les conditions usuelles d'utilisation, que peut-on en déduire pour sa masse volumique ?

Q - 56. Montrer alors que la pression dans le champagne peut se mettre sous la forme

$$P(z) = P_0 + \rho_{\text{liq}}gz \quad (16)$$

où P_0 est une grandeur que l'on précisera.

Q - 57. Évaluer la surpression dans une bulle formée au fond d'une coupe de champagne. Le candidat sera amené à prendre des initiatives. Que peut-on en déduire ?

ii) Effet de tension de surface

Comme on l'a vu précédemment, la tension superficielle du liquide se manifeste par l'apparition de forces au niveau des interfaces entre le liquide et les gaz. Elle est à l'origine d'une surpression au sein de la bulle dont on admet l'expression :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (17)$$

Q - 58. Evaluer la surpression au sein d'une bulle de champagne venant d'être libérée d'un site de nucléation sachant que $\gamma \simeq 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Conclure.

c) Coefficient de frottement et état de surface d'une bulle

Le Champagne, comme d'autres boissons pétillantes, n'est pas un liquide pur, mais contient une quantité non-négligeable de macro-molécules dites « tensio-actives », essentiellement des protéines issues de la baie de raisin et des levures. Ces molécules présentent une double affinité : une partie est hydrophile, alors que l'autre partie est hydrophobe. Afin de satisfaire à ces deux affinités contraires, ces molécules se placent préférentiellement sur une interface gaz/liquide : elles peuvent donc progressivement s'accrocher à une bulle au cours de son ascension et rigidifier sa surface. Cela modifie l'écoulement du liquide autour d'elle et peut la freiner. On peut alors introduire un coefficient de frottement C_D tel que la force de frottement s'écrit alors de manière très générale (quelque soit son état de surface) :

$$f = \frac{1}{2}C_D\rho_{\text{liq}}\pi r^2v^2 \quad (18)$$

Selon la valeur de ce coefficient, on peut prédire si la bulle est libre (surface sans tensio-actif et $C_D = C_{\text{libre}}$) ou au contraire rigide (surface complètement recouverte de tensio-actifs et $C_D = C_{\text{rigide}}$).

Q - 59. Quelles interactions physiques peuvent être à l'origine de l'affinité hydrophile des tensio-actifs ?

Q - 60. Déterminer l'expression C_D en fonction, entre autres, des différents paramètres mesurables sur un train de bulles (figure 4). On supposera que l'on peut négliger le terme $m\vec{a}$ devant les autres termes de la deuxième loi de Newton applicable à une bulle.

Q - 61. On introduit un coefficient de frottement normalisé défini par

$$C_D^* = \frac{C_D - C_{\text{libre}}}{C_{\text{rigide}} - C_{\text{libre}}} \quad (19)$$

Préciser physiquement à quoi correspondent les limites $C_D^* = 1$ et $C_D^* = 0$

Q - 62. Les mesures expérimentales sur le champagne sont présentées à la figure 8. En ne tenant pas compte des premiers centimètres de montée, expliquer ce qu'il se passe à la surface de la bulle lors de son ascension. On discutera du rôle du rayon de la bulle dans le processus.

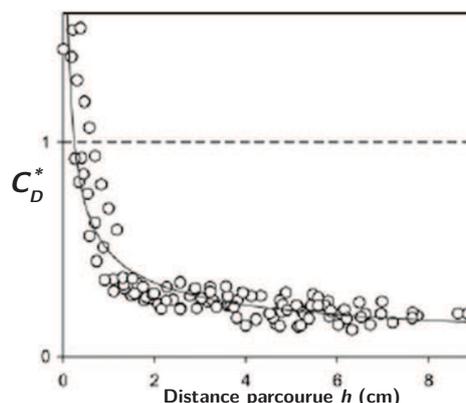
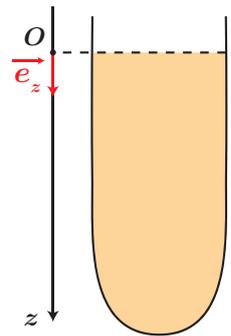


FIGURE 8 – Mesure du coefficient de frottement normalisé en fonction de la distance h parcourue par une bulle depuis son site de nucléation (Liger-Belair (2005))

II.4) Mise en évidence de tourbillons

Afin d'observer les mouvements de fluides au sein de différents contenants (flûtes et coupes de champagne) et étudier l'influence de l'effervescence, une technique possible consiste à envoyer une nappe laser verticale sur le récipient contenant le champagne, après avoir préalablement introduit des micro-particules qui ont la même densité que le fluide, et sont susceptibles de diffuser la lumière du laser, comme l'illustre la photo ci-dessous.

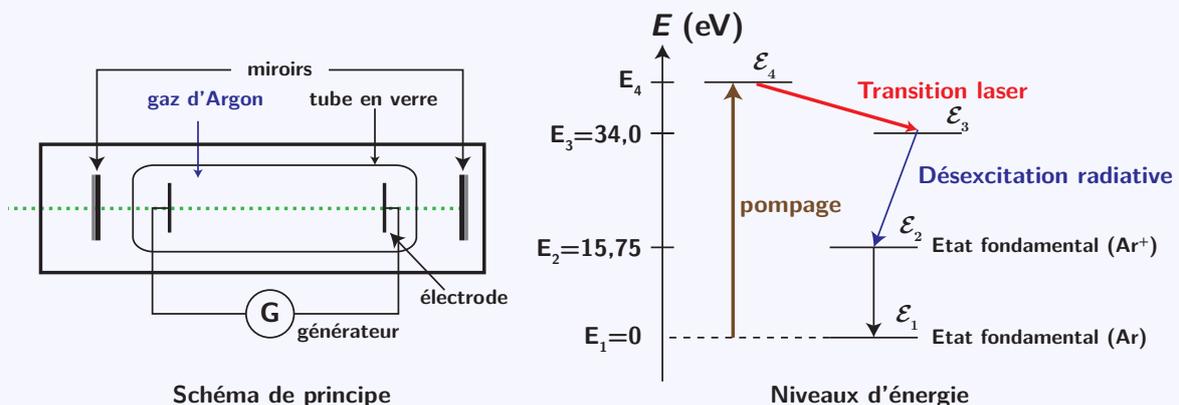


a) Le laser

Le laser employé est à base d'argon, dont on propose d'étudier le principe de fonctionnement.

Document 10

Le laser à argon est constitué d'un gaz ionisé d'argon enfermé dans une enceinte fermée. Cette dernière contient deux électrodes branchées à un générateur très haute tension : cela permet de produire une décharge électrique, c'est-à-dire production d'un jet d'électrons de très haute vitesse. Les électrons, en entrant en collision avec les ions, vont leur céder de l'énergie et les faire passer dans un état excité. En se désexcitant les ions argon vont émettre une radiation lumineuse en passant par un niveau d'énergie intermédiaire (l'effet laser se produit donc entre les états \mathcal{E}_4 et \mathcal{E}_3), puis revenir à leur état fondamental. Le milieu actif est placé à l'intérieur d'une cavité optique composée de deux miroirs de grande réflectivité, réfléchissant respectivement 99% et 100% du rayonnement. Le rayonnement issu du laser admet pour longueur d'onde dans le vide $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.



- Q - 63. À quelle famille de la classification périodique l'argon appartient-il ? Quelle est le numéro de colonne correspondant ? Connaissez-vous une autre application de ce gaz ?
- Q - 64. Donner l'expression de l'énergie du niveau atteint lors du pompage en fonction de λ et calculer sa valeur numérique en eV.
- Q - 65. En quoi consiste l'émission stimulée ? À quelle condition sur le peuplement des niveaux d'énergies \mathcal{E}_4 et \mathcal{E}_3 a-t-on effectivement un amplificateur de lumière ?
- Q - 66. Quel est l'intérêt de placer une cavité optique autour du milieu actif ? Pourquoi le fait qu'un des miroirs ne soit pas complètement réfléchissant est-il à la fois nécessaire et contraignant ?
- Q - 67. Citer quelques propriétés utiles d'un laser en expliquant brièvement à chaque fois.

b) Observation des tourbillons

Les résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs contenants (coupe et flûte) sont représentés ci-dessous. Dans ces expériences, on utilise notamment des récipients ayant subi un traitement de gravure à leur base, celui-ci crée des sites de nucléation bien localisés permettant une effervescence prononcée.



FIGURE 9 – Visualisation des écoulements dans trois contenants différents. De gauche à droite : flûte naturelle, flûte gravée, coupe gravée. (Liger-Belair et al. (2007))

Q - 68. En comparant les deux premières images de la figure 9, quel intérêt pourrait-il y avoir à graver les flûtes ?

Q - 69. Commenter l'allure de l'écoulement dans le cas de la coupe.

II.5) Influence des bulles sur les arômes

On souhaite étudier l'influence des bulles sur les arômes perçus par le dégustateur. On peut supposer que les molécules odorantes, dont beaucoup ont des propriétés tensio-actives, vont s'accrocher aux bulles lors de leur ascension, puis être dispersées dans l'air lorsque les bulles éclateront. L'idée est donc d'analyser la composition chimique du Champagne au cœur de la flûte et celle des gouttelettes au-dessus de la surface du liquide, par le biais d'un spectromètre de masse dont on va d'abord étudier le principe.

a) Principe de la spectrométrie de masse par transformée de Fourier

Document 11

Tout spectromètre de masse est composé de plusieurs blocs :

- **un système d'introduction de l'échantillon** : il peut être introduit sous forme gazeuse, liquide, solide, ou encore associé à une méthode séparative telle que la chromatographie ;
- **une source d'ionisation** : elle consiste à vaporiser les molécules et les ioniser, soit positivement, soit négativement ;
- **un analyseur** : il sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge (souvent représenté directement sous la forme $\frac{m}{z}$ avec z tel que la charge portée par la molécule soit $Q = ze$ avec e la charge élémentaire) ;
- **un détecteur** : il permet de retranscrire la séparation des ions et leur proportion.

On va étudier un système d'analyse basé sur un piège de Penning, encore appelé cellule ICR (cellule à résonance cyclotronique ionique), qui consiste à confiner des ions dans une zone restreinte de l'espace grâce à des champs électriques, puis à appliquer un champ magnétique pour induire un mouvement particulier.

Document 12 : force magnétique de Lorentz

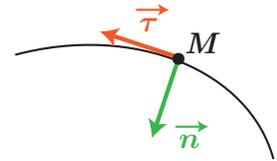
Un champ magnétique entraîne sur une particule chargée une force appelée force magnétique de Lorentz dont l'expression est :

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (20)$$

avec q la charge de l'ion, \vec{v} son vecteur vitesse et $\vec{B} = B_0\vec{e}_z$ le champ magnétique uniforme appliqué ici selon un axe (Oz) vertical. L'opérateur \wedge est appelé un produit vectoriel, il est tel que :

- \vec{F}_L admet comme direction une droite orthogonale au plan formé par les vecteurs \vec{v} et \vec{B} ;
- le sens de la force est tel que le trièdre $(q\vec{v}, \vec{B}, \vec{F}_L)$ soit direct ;
- le module de cette force est $F_L = |q|vB \left| \sin(\widehat{(\vec{v}, \vec{B})}) \right|$ où $(\widehat{(\vec{v}, \vec{B})})$ désigne l'angle entre \vec{v} et \vec{B}

On suppose que le mouvement est une trajectoire circulaire contenue dans le plan perpendiculaire au champ magnétique. On utilise le repère de Frenet $(O, \vec{\tau}, \vec{n})$ représenté ci-contre où l'accélération se met sous la forme $\vec{a} = \frac{dv}{dt}\vec{\tau} + \frac{v^2}{r}\vec{n}$ avec r le rayon de la trajectoire, $\vec{\tau}$ le vecteur unitaire tangent à la trajectoire au point M et \vec{n} le vecteur unitaire perpendiculaire à la trajectoire au point M , dirigé vers l'intérieur du cercle.



Q - 70. Quelles sources de champ magnétique connaissez-vous ? Le champ utilisé ici est très intense et vaut $B_0 = 12,0 \pm 0,1$ T. Connaissez-vous un dispositif à même de réaliser un tel champ ?

Q - 71. En appliquant la deuxième loi de Newton à l'ion, montrer que la norme de la vitesse est constante et exprimer la vitesse angulaire ω_B associée au mouvement circulaire en fonction de B_0 , e et $\frac{m}{z}$.

Q - 72. Que peut-on en déduire pour le mouvement des différents ions issus d'un même prélèvement ?

Afin de détecter ces ions, on utilise le fait que des particules chargées, en se déplaçant, induisent un courant électrique, lui-même à l'origine d'un champ magnétique. Par un dispositif non décrit ici, on peut récupérer un signal électrique image de l'intensité du champ magnétique produit : il s'agit pour un ion d'un signal sinusoïdal amorti faiblement au cours du temps dont la pulsation n'est autre que ω_B :

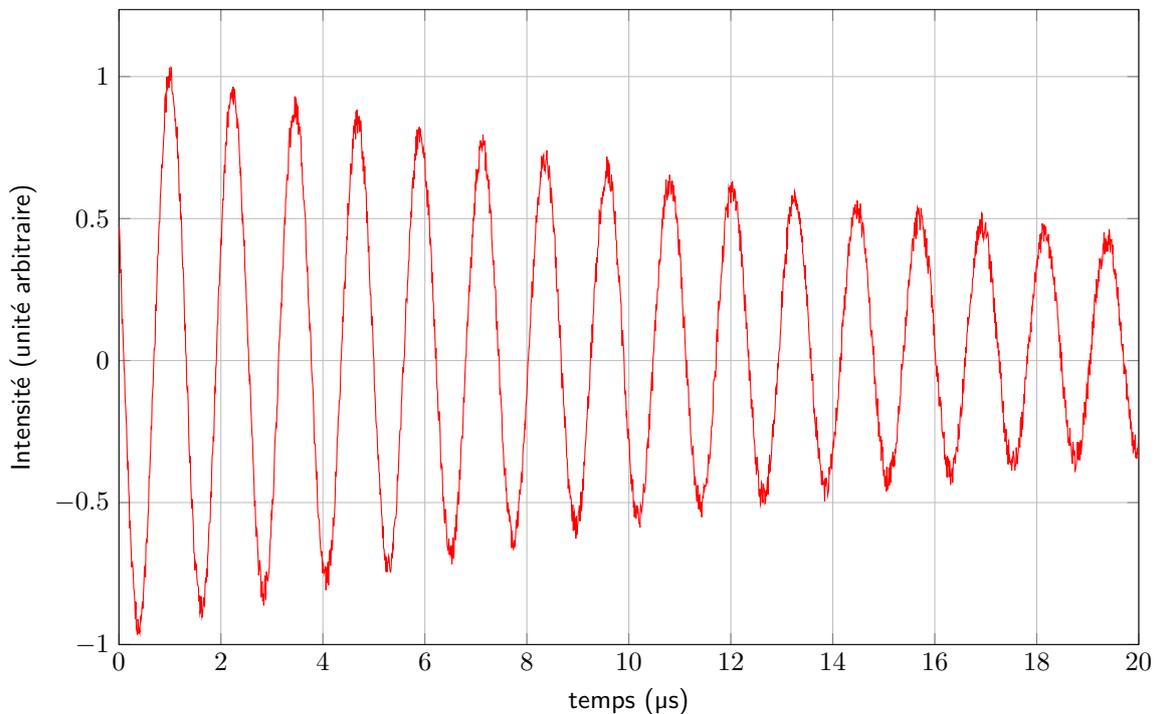


FIGURE 10 – Courbe simulée du signal électrique que l'on pourrait acquérir lors de la circulation des ions dans le dispositif.

Q - 73. Mesurer la période du signal en évaluant l'incertitude.

Q - 74. Après avoir rappelé le lien entre pulsation et période, en déduire la valeur de $\frac{m}{z}$. On l'exprimera en unité de masse atomique.

Q - 75. Lorsqu'on calcule $f = k \times a \times b$ connaissant les incertitudes sur a et b (et k une constante), l'incertitude-type sur f vérifie $\frac{u(f)}{f} = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2}$. Calculer alors l'incertitude-type sur $\frac{m}{z}$. Discuter de la valeur obtenue, à la lueur de la figure 11 représentant un spectre réalisé par ce type de technique.

b) Mesures réalisées sur du champagne

En réalité un grand nombre de ces signaux se superposent au cours du temps, lorsque l'échantillon à analyser est composé de plusieurs espèces chimiques. On ne peut plus étudier temporellement le signal électrique, on a alors recours à la transformée de Fourier, qui permet à partir d'un signal temporel de remonter à l'ensemble des fréquences composant un signal et leur importance respective. Après conversion entre fréquence et $\frac{m}{z}$, on peut donc représenter une proportion relative des différents rapports $\frac{m}{z}$. Sont représentés ci-dessous différents résultats selon que l'analyse par spectrométrie de masse a été effectuée au cœur de la flûte ou au-dessus du liquide.

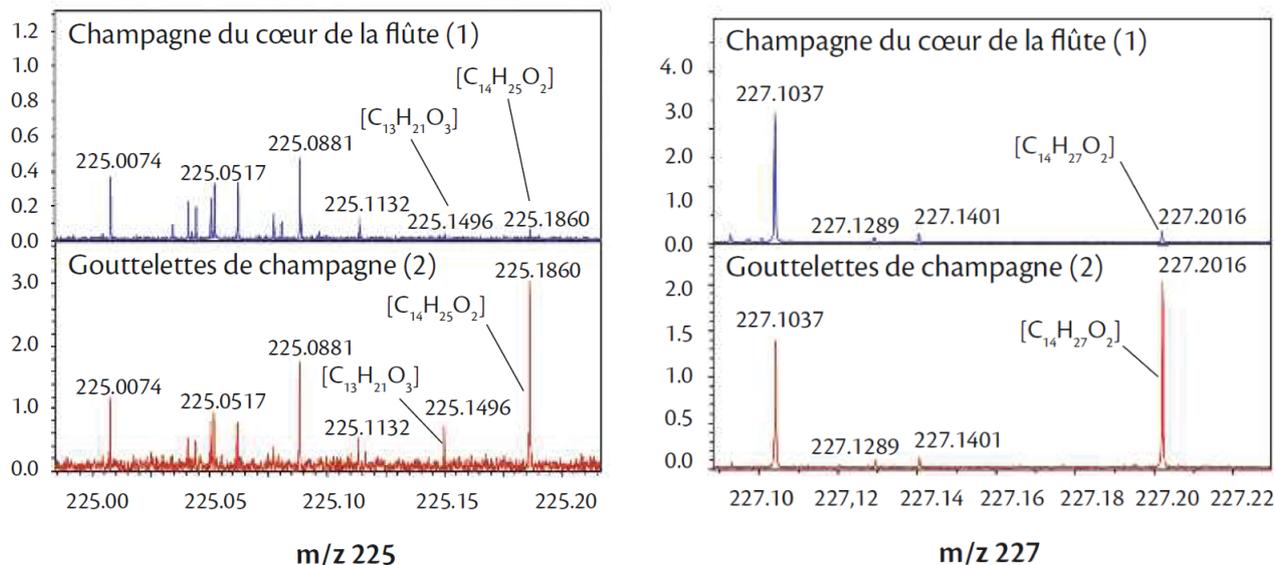


FIGURE 11 – Analyse au spectromètre de masse d'échantillons de champagne au cœur de la flûte et dans les gouttelettes en suspension. L'échelle horizontale est graduée en unité de masse atomique (*Extrait de « Voyage au cœur d'une bulle de champagne » de Gérard Liger-Belair et Guillaume Polidori*)

- Q - 76.** Analyser les différents spectres et indiquer les valeurs de m/z dont l'amplitude est particulièrement différente.
- Q - 77.** A partir du tableau en annexe, conclure quant à l'influence des bulles sur les arômes que l'on est susceptible de capter par l'odorat.
- Q - 78.** Que pourra-t-on constater qualitativement d'un point de vue olfactif pour un champagne versé dans une flûte depuis une vingtaine de minutes ?

Partie C - Annexes

Quelques données chimiques

Masses molaires atomique usuelles :

- Carbone $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Oxygène $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses volumiques :

- Eau $\rho(\text{eau}) = 1,00 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Ethanol pur $\rho(\text{éthanol}) = 0,79 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$

pKa associés aux espèces acides d'un couple acide-base dans l'eau :

- Acide lactique : 3,90
- Acide malique : 3,46

Indicateurs colorés acido-basiques :

Indicateur coloré	Zone de pH de virage
Hélianthine	2,4 - 4,4
Rouge de chlorophénol	4,8 - 6,4
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 9,9
Jaune d'alizarine	10,2 - 12,1

Relation des gaz parfaits : $PV = nRT$ où P est la pression en pascal, V le volume en m^3 , n la quantité de matière de gaz en mol, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin.

Espèces chimiques volatiles :

Formule brute	Nom
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	Acide myristoléique (arôme herbacé)
$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$	Blumenol B (arôme fruité)
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	Acide tétradécanoïque (acide gras)

Grandeurs utiles

- Intensité de la pesanteur en France à une altitude proche du niveau de la mer : $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60\cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Constante de Planck : $h = 6,63\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Unité de masse atomique $1 \text{ u.a.} = 1,661\cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Formules géométriques

- Volume d'une sphère de rayon r : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$
- Aire de la surface d'une sphère de rayon r : $S = 4\pi r^2$