

Sur la concentration des moûts et la dilution des concentrés. Partie 1

Autor(en): **Godet, Ch.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **39 (1948)**

Heft 6

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982120>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 15.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 2.75
Suisse fr. 15.— par année. Prix des fascicules fr. 2.75

BAND XXXIX

1948

HEFT 6

Sur la concentration des moûts et la dilution des concentrés

par *Ch. Godet*

(Laboratoire de Chimie agricole de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich)

I. Partie théorique

A. Introduction

Dans l'industrie des concentrés, il est nécessaire de connaître la quantité de concentré à un degré Oechse donné qu'on obtiendra à partir d'une certaine quantité de moût, ou la quantité de concentré à diluer pour obtenir un volume déterminé de solution à un degré Oechsle donné. On a aussi besoin de connaître la quantité d'eau à évaporer d'un moût pour obtenir un concentré de degré Oechsle donné. Dans cette étude nous envisageons une nouvelle méthode pour résoudre ces problèmes techniques.

En pratique on a déjà envisagé bien des méthodes qui n'ont pas toujours donné entière satisfaction. Citons p. ex. qu'on est parti de l'extrait du liquide, déterminé sur la base de la densité du liquide, des tables donnant la quantité d'extrait correspondant. Ce procédé ne pouvait satisfaire parce qu'on utilise des tables empiriques et que dans le calcul on néglige un facteur important, celui

des phénomènes de contraction qui se produisent. Au lieu de l'extrait, on a utilisé le dosage du sucre, mais dans le calcul on a omis aussi de faire intervenir les phénomènes de contraction.

Le plus souvent on a utilisé la formule connue des mélanges (ou ce qui revient au même de l'artifice de la croix). Cette formule est:

$$1. V_m = V_l \frac{D_l - 1}{D_m - 1}$$

dans laquelle V_m et D_m sont respectivement le volume et la densité du liquide dilué, V_l et D_l sont les volume et densité du concentré.

Cette formule, même corrigée par des facteurs empiriques, ne peut donner satisfaction. *P. G. Garoglio* en fait déjà la remarque en 1943¹⁾.

En partant de la formule des mélanges, nous⁴⁾ avons établi une nouvelle formule des mélanges en tenant compte de la contraction du liquide. Cette formule est:

$$2. V_m = V_l \frac{(D_l - 1)}{(D_m - 1)} + \frac{C_m}{(D_m - 1)}$$

dans laquelle les lettres ont la même signification que dans la formule 1 et C_m est la contraction en cm^3 pour la dilution de V_l à V_m .

La formule 2 est très exacte, mais elle contient deux inconnues V_m et C_m ; elle n'est donc applicable que si on connaît C_m .

B. La contraction

1. Théorie de la contraction

Les opérations de dilution ou de concentration sont donc liées aux phénomènes de contraction du liquide.

On est encore incomplètement orienté aujourd'hui sur ce phénomène. Il y a longtemps déjà, on a constaté qu'en mélangeant de l'eau et de l'alcool, il se produit une forte contraction du liquide, que les solutions de sucre présentent le même phénomène, mais sa généralité et son mécanisme ne paraissent pas avoir été approfondis.

On peut se représenter la contraction d'une solution comme provenant d'une hydratation de la substance dissoute. Cette *eau d'hydratation* n'a plus toutes les propriétés de l'*eau libre*, ainsi sa densité n'est plus égale à 1,0000, mais supérieure; son volume a donc diminué, provoquant ainsi la contraction du liquide. D'un autre côté, la substance dissoute se transforme aussi, son volume augmente, il y a *dilatation*, c'est-à-dire sa densité diminue en passant de l'état solide à l'état liquide. *Brown* et *Zerban*²⁾, *U. Lippmann*³⁾ nous indiquent p. ex. que le saccharose à l'état sec a une densité de 1,5892 et à l'état liquide de 1,5518.

— La *contraction finale* du liquide devient donc égale à la contraction de l'eau moins la dilatation de la substance dissoute, et c'est cette contraction finale que nous observons.

Cette contraction peut se calculer; on peut en tirer la valeur de la formule 2. Si C_m représente la contraction totale du volume dilué V_m , on a :

$$3. C_m = V_m (D_m - 1) - V_1 (D_1 - 1).$$

Godet et *Deuel* envisageant une solution de plusieurs substances, donnent la formule générale de cette contraction, dans laquelle C est la contraction en cm^3 pour 1 cm^3 de solution, les G et V sont les poids et volumes des substances dissoutes dans 1 cm^3 et D la densité de la solution :

$$4. C = (D - 1) - (G' - V') - (G'' - V'') - (G''' - V''') - \dots - (G^n - V^n).$$

D'après cette formule la contraction du mélange apparaît donc comme une fonction additive des contractions que subissent chacune des substances dissoutes.

Par contre si on détermine la contraction produite par les substances constituant un mélange en les prenant isolément et en ramenant leur dilution au volume primitif, il n'en est plus de même. Ainsi dans le cas du calcul de l'extrait du vin d'après *Tabarié* où l'alcool de 100 cm^3 de vin est distillé et le distillat complété de nouveau à 100 cm^3 , et l'extrait, résidu de la distillation, aussi ajusté à 100 cm^3 , la contraction du vin n'est plus égale à la somme des contractions de ses composants (alcool + extrait), c'est-à-dire

$$C_{\text{vin}} \neq C_{\text{alcool}} + C_{\text{extrait}}$$

C_{vin} n'est plus fonction additive de C de ses composants et la formule de *Tabarié* doit être corrigée par soustraction du facteur :

$$C_{\text{vin}} - (C_{\text{alcool}} + C_{\text{extrait}})$$

qui n'est pas égal à O .

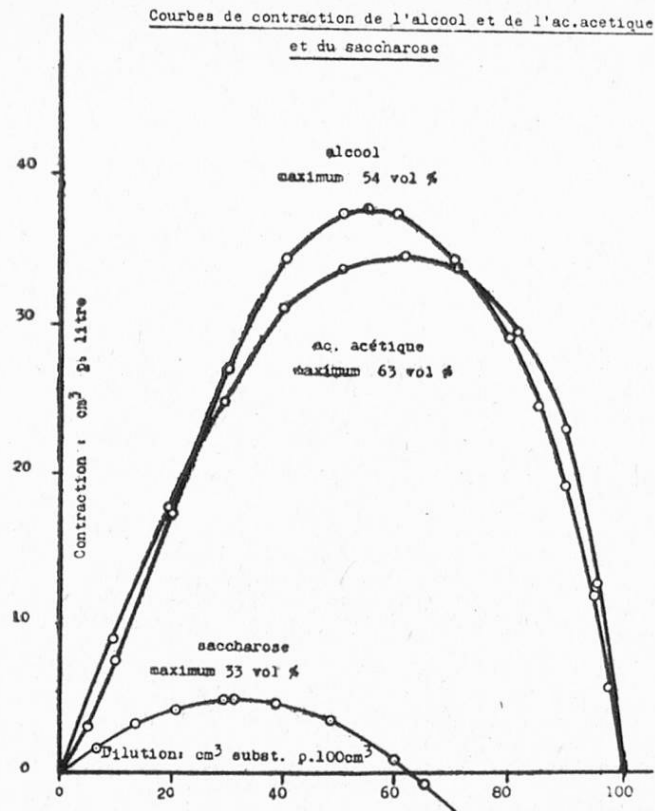
Si nous partons d'une seule substance dissoute dans l'eau (glycérol, sucre, acide citrique, etc.) ou d'un mélange formant une unité (concentré de jus de fruits, extraits du vin, etc.), la formule de contraction finale devient :

$$5. C = (D - 1) - (G - V),$$

dans laquelle les lettres ont la même signification que dans la formule 4. Précisons que V est le volume à l'état sec avant la dissolution.

2. Courbes de contraction

Pour se faire une idée plus précise de ce phénomène de la contraction, nous donnons sur le *graphique 1* les courbes de contraction de trois substances, donnant les variations de la contraction avec la concentration.



Ces variations pour des substances mélangeables à l'eau en toutes proportions: *éthanol* et *acide acétique* suivent un cours assez régulier; la contraction augmente d'abord avec la concentration jusqu'à un certain maximum (54 % d'alcool et 62 % d'acide acétique), puis diminuent progressivement jusqu'à 0 pour la substance sèche. L'eau et la substance sèche ont une contraction = 0, ce qui est conforme avec notre formule:

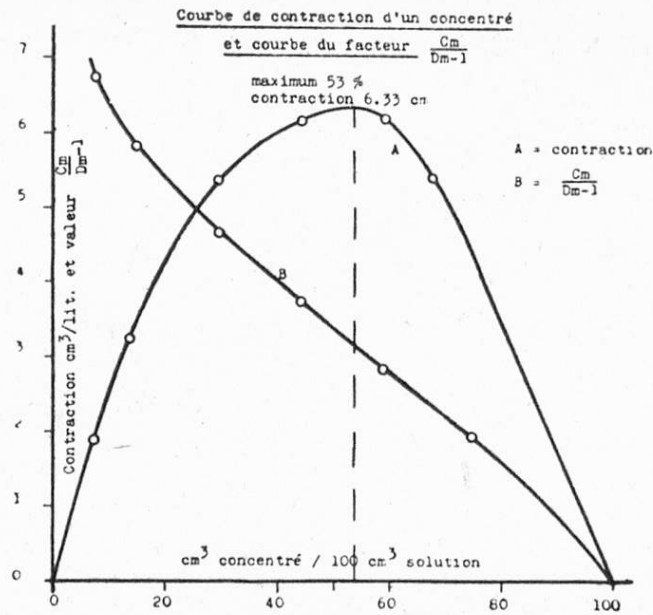
pour l'eau pure $C = 0$, c'est-à-dire $(D - 1) = 0$ et $(p - V) = 0$
 pour la substance sèche à dissoudre $C = 0$ pour $D = p$ et $V = 1$.

Avec les substances ayant une solubilité limitée (sucre), la courbe passe également par un maximum d'où elle s'abaisse en passant par le point de saturation qui manifeste une certaine contraction. Dans la zone de sursaturation, elle tombe rapidement, coupe l'axe des x avec une contraction égale à 0 et la contraction prend alors des valeurs négatives, c'est-à-dire qu'il y a *dilatation* du liquide. Ce point où la contraction est égale à 0 est celui où la contraction de l'eau est égale à la dilatation du sucre dissout, et on a alors:

pour $C = 0$, $(D - 1) = (p - V)$.

Lorsque la contraction est négative (= dilatation), la contraction de l'eau est plus faible que la dilatation du sucre; on a pour C négatif $(D - 1) < (p - V)$.

La courbe de contraction d'un concentré de poires est donnée sur le *graphique 2*.



Graphique 2

3. Variations de la concentration des dilutions d'un concentré et du facteur $\frac{C_m}{D_m-1}$

Le facteur de correction dans la formule des mélanges, soit $\frac{C_m}{D_m-1}$, augmente très rapidement avec la dilution du concentré, ou avec la diminution de la densité de la solution.

Tableau 1

Concentré de poires $D = 1,35959$

Variations de la contraction par dilution et du facteur $\frac{C_m}{D_m-1}$

Poids de concentré g/100 cm ³	Volume de concentré cm ³ /100 cm ³	Densité de la solution	Contraction cm ³ /litre	Facteur $\frac{C_m}{D_m-1}$	Remarques
0,00	0,00	1,00000	0,00	$\frac{0}{0}$	eau, indéterminée
10,000	7,355	1,02835	1,90	6,72	
20,000	14,713	1,05613	3,26	5,81	
25,000	18,388	1,07009	3,97	5,66	
40,000	29,421	1,11116	5,37	4,83	
60,000	44,131	1,16488	6,19	3,76	
80,000	58,891	1,21781	6,22	2,87	
100,937	74,241	1,27237	5,41	1,99	
135,959	100,000	1,35959	0,00	0,00	concentré

Voir graphique 2.

C. Exemples d'application et contrôle des formules 5 et 2

1. Dilution d'un concentré de poires

a) Calcul de contraction, d'après la formule 5

On a dissout 505 gr. de concentré de densité 1,36304 à 2000 cm³. Densité de la solution diluée = 1,07042.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ solution contient } \frac{505 \times 1}{2000} = 0,25250 \text{ gr. conc.} = p$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ solution contient } \frac{0,25250}{1,36304} = 0,18525 \text{ cm}^3 \text{ conc.} = V$$

$$\text{Différence } (p-V) = 0,06725$$

$$\text{Contraction } C = 0,07042 - 0,06725 = 0,00317 \text{ cm}^3 \text{ par cm}^3 \text{ de solution}$$

ou = 3,17 cm³ par litre

b) Calcul de la dilution, formule 2

$$\text{Volume de 505 gr. de concentré} = \frac{505}{1,36304} = 370,50 \text{ cm}^3 = V_1$$

Calculer le volume V_m de la dilution à 70,42° Oechsle ?

$$V_1 \cdot \frac{(D_1 - 1)}{(D_m - 1)} = 370,50 \times \frac{0,36304}{0,07042} = 1909,93 \text{ cm}^3$$

$$\text{facteur } \frac{C_m}{D_m - 1} \text{ pour 2 litres } \frac{2 \times 3,17}{0,07042} = \underline{90,03 \text{ cm}^3}$$

$$505 \text{ gr.} = 370,50 \text{ cm}^3 \text{ concentré sont à diluer à } \underline{1999,96 \text{ cm}^3}$$

contre dilution faite à 2000,00 cm³

La formule habituelle des mélanges a donc donné:

$$V_1 \cdot \frac{(D_1 - 1)}{(D_m - 1)} = 1909,93 \text{ cm}^3$$

2. Mélange rappelant un extrait de vin

Les substances choisies ont des densités connues qui ont permis d'en calculer les volumes. Le mélange consistait en:

	Substance pesée gr. par litre	Densité de la substance sèche	Volume de la substance sèche cm ³ par litre
K ₂ SO ₄	1,0004	2,648	0,3778
KH ₂ PO ₄	1,0000	2,338	0,4277
ac. tartrique	4,0005	1,750	2,2860
ac. lactique	4,0132	1,240	3,2364
Glycérol pur	9,8312	1,261	7,8087
Extrait pour 1 litre	19,8453		14,1366

$$\text{Densité de l'extrait sec} = \frac{19,8453}{14,1366} = \underline{1,4038}$$

$$\text{Densité de 1000 cm}^3 \text{ de la solution} = 1,00812$$

a) *Calcul de la contraction:* Nous avons donc:

$$\begin{aligned} \text{par cm}^3 \text{ p} &= 0,0198453 \text{ gr.} \\ \text{par cm}^3 \text{ V} &= \underline{0,0141366 \text{ cm}^3} \\ \text{p} - \text{V} &= 0,00571 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Contraction C} &= 0,00812 - 0,00571 = 0,00241 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \\ \text{ou par litre} &= \underline{2,41 \text{ cm}^3/\text{lit.}} \end{aligned}$$

Cette contraction peut aussi se calculer en utilisant directement les données de la mesure pycnométrique, comme suit:

Poids de la solution dans le pycnomètre	P = 25,2352 gr.
Volume du pycnomètre	V = 25,0319 cm ³
Poids de l'extrait dans 25,0319 cm ³	p = 0,4968 gr.
Volume de l'extrait dans 25,0319 cm ³	v = 0,3539 cm ³
P = 25,2352 gr.	V = 25,0319 cm ³
— p = 0,4968 gr.	— v = 0,3539 cm ³

Poids = Volume	Volume de l'eau
total de l'eau: 24,7384 gr. = cm ³	contractée = 24,6780 cm ³

Volume total de l'eau	= 27,7384 cm ³
Volume d'eau contractée	= — 24,6780 cm ³
Contraction pour volume 25,0319 cm ³	= 0,0604 cm ³
Contraction par cm ³ $\frac{0,0604}{25,0319}$	= 0,00241 cm ³ /cm ³
ou pour 1 litre	= <u>2,41 cm³/lit.</u>

Ce résultat est identique à celui qui a été obtenu avec notre formule. En effet, si nous mettons sous forme algébrique ce calcul arithmétique, nous obtenons notre formule: $C = (D - 1) - (p - V)$.

Partant donc d'une autre base de calcul de la contraction d'une solution, nous arrivons aussi à la même formule.

b) Calcul de la dilution (formule 2)

Nous avons: $V_1 = 14,1366 \text{ cm}^3$	$V_m = 1000 \text{ cm}^3$ à calculer
$D_1 = 1,4038$	$D_m = 1,00812$
$C = 2,41 \text{ cm}^3/\text{lit.}$	

$$V_1 \cdot \frac{(D_1 - 1)}{(D_m - 1)} = 14,1366 \frac{0,4038}{0,00812} = 703,01 \text{ cm}^3$$

$$\text{facteur } \frac{C_m}{D_m - 1} = \frac{2,41}{0,00812} = +296,80 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volume total } V_m = \underline{999,81 \text{ cm}^3}$$

$$\text{contre dilution faite: } 1000,00 \text{ cm}^3$$

La formule habituelle des mélanges n'aurait donc donné que $703,01 \text{ cm}^3$.

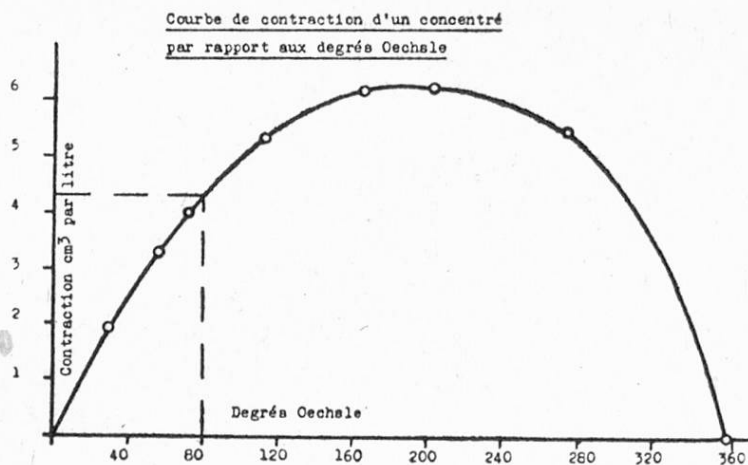
D. Détermination de la contraction

La contraction C_m qu'il faut introduire dans la formule n'est pas facile à déterminer. Pour la calculer par notre formule, il faudrait connaître les poids et volume du concentré dans le volume V_m et connaître ce volume V_m . Or, c'est justement ce que l'on désire rechercher.

On peut cependant y arriver en construisant la courbe de contraction des dilutions du concentré par rapport cette fois-ci aux variations de la densité des dilutions ou plutôt des degrés Oechsle. Sur le *graphique 3*, nous reproduisons cette courbe établie d'après les données du tableau 1.

Cette courbe permet donc d'apprécier la contraction que subissent 1000 cm^3 d'une solution aux degrés Oechsle donnés. On peut alors déterminer par la formule 2 le volume de concentré nécessaire pour obtenir la dilution désirée. Dans ce cas on posera dans cette formule $V_m = 1000$ et on déterminera V_1 .

Il n'est cependant pas nécessaire d'établir toute la courbe de contraction, mais par quelques mesures seulement la portion de la courbe où se trouvent les degrés Oechsle désirés et ensuite tracer la courbe par interpolation.



Graphique 3

Pour la concentration d'un moût, le même principe peut être appliqué.

Cette méthode est un peu laborieuse et exige beaucoup de temps, aussi nous n'insistons pas et chercherons dans la suite une solution plus pratique du problème.

II. Dilution et concentration pratique

A. Courbes de dilution et de concentration

En présence de la difficulté qu'il y a d'introduire dans un calcul exact des dilutions de concentré le facteur de la contraction, nous avons cherché le moyen de nous en rendre indépendants ou plutôt de le comprendre automatiquement dans la méthode envisagée.

A cet effet, on fait une série de dilutions connues du concentré et on en détermine leur densité (degrés Oechsle). On porte alors dans un système de coordonnées les degrés Oechsle en abscisse et les dilutions en ordonnée, puis on relie les points trouvés par interpolation. On obtient ainsi une courbe sur laquelle on peut lire immédiatement la dilution à laquelle il faut porter le concentré pour obtenir un liquide du degré Oechsle désiré. Voir *graphique 4*.

Cette courbe donne un résultat très exact parce qu'elle tient compte des phénomènes de contraction intervenus et de toute transformation que pourrait subir le concentré par sa dilution. Il faut cependant considérer ici que les divers concentrés conduisent à des courbes différentes, variant suivant leur composition et que par conséquent cette courbe doit être établie pour chaque concentré.

Cette méthode a le désavantage d'exiger beaucoup de travail. Pour interpoler la courbe avec une exactitude suffisante, il faut en déterminer au moins 8 à 10 points. Puis la lecture de la dilution sur papier millimétré ne permet

guère d'obtenir une appréciation assez exacte de la dilution pour la pratique. Nous avons recherché son expression algébrique, mais celle-ci est très compliquée et pratiquement inapplicable.

Etant donné ces inconvénients, nous avons établi le graphique des dilutions en portant en abscisse le logarithme des degrés Oechsle et en ordonnée le logarithme des dilutions et nous avons constaté que la représentation logarithmique de la courbe des dilutions est une *droite*. Dès lors le problème se simplifie, car pour l'établissement de cette droite deux points seulement sont nécessaires. Ainsi sur l'ordonnée du graphique obtenu, on peut lire immédiatement le logarithme de la dilution d'un concentré correspondant au logarithme des degrés Oechsle désirés.

Cependant sur le papier millimétré courant, on ne peut porter exactement que deux décimales des logarithmes, la troisième n'est portée qu'approximativement. Ce nombre de décimales est insuffisant pour la pratique. On fait alors intervenir l'équation de la droite:

$$y = \frac{(x - x_1)(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} + y_1,$$

x_1 et y_1 , x_2 et y_2 sont déterminés et x est donné.

Cette droite logarithmique de dilution d'un concentré est juste parce qu'elle est aussi l'expression de tous les phénomènes de contraction qui se produisent, comme c'était le cas de la courbe de dilution précédente. Elle nous permet donc d'exclure du calcul des dilutions le facteur encombrant de la contraction et d'arriver au résultat par l'application d'une formule simple, facile à calculer, celle de la droite. Cette méthode est applicable aussi au calcul de la concentration.

B. Mode opératoire

1. Détermination de la dilution d'un concentré

a) Méthode

Les dilutions du concentré peuvent s'exprimer de façon différentes; mais suivant les besoins de l'exploitation il sera plus avantageux de rapporter la dilution à celle de 100 gr. ou de 100 cm³ de concentré.

Comme premier point de la droite logarithmique x_1, y_1 on pourrait prendre le concentré lui-même dont on détermine la densité. Cette mesure manque souvent d'exactitude, parce qu'il est difficile de mesurer la densité avec 5 décimales d'un liquide aussi visqueux, puis parce que ces concentrés retiennent toujours une certaine quantité d'air qui fausse la valeur de la densité. La densité du concentré est suffisante pour calculer le volume du concentré à partir de son poids, mais incertaine pour fixer le premier point de la droite logarithmique.

Ce premier point s'établira donc sur une faible dilution qui soit plus fluide et d'où les gaz s'échapperont en grande partie. Les deux points x_1, y_1 et x_2, y_2 sont choisis très éloignés l'un de l'autre et de telle sorte que la dilution demandée se trouve entre les deux points.

Pour s'assurer qu'aucune erreur ne s'est produite, un troisième point peut être déterminé avec une quantité quelconque de concentré exactement pesée et le point doit tomber exactement sur la droite.

Pour ces mesures, le concentré est exactement pesé, dilué à 100 cm^3 à 15° C , puis la densité est établie au pycnomètre à 15° C .

Une fois la droite logarithmique établie, on peut lire immédiatement sur l'ordonnée le logarithme de la dilution, ou plus exactement on la calculera par la formule algébrique.

b) Contrôle de la méthode

Est-il certain que nous avons bien à faire à une droite, c'est-à-dire que tous les points obtenus par les logarithmes des degrés Oechsle et des dilutions, sont en ligne droite? Jusqu'ici tous les concentrés étudiés, ainsi que des solutions de saccharose, de glycérol et mélanges divers, nous ont donné dans ces conditions des droites. Voici un exemple fait sur un concentré de poires pesant $358,83^\circ$ Oechsle. Les valeurs de y sont exprimées par le logarithme du volume de la solution dans lequel sont dissouts 100 gr. ou 100 cm^3 de concentré. Les résultats sont consignés dans le tableau No 2.

Sur les deux droites logarithmiques tous les points tombent très exactement sur la ligne. Cette représentation graphique est donc bien une droite dans la portion étudiée.

c) L'application de la méthode

portera par exemple sur un concentré de jus de raisin blanc de Rauschling pesant environ 363° Oechsle.

Le concentré a été débarassé de tous ses dépôts, bitartrate de potasse et autres, par filtration, puis on en a fait deux dilutions:

1e dilution: 74,7114 gr. concentré dilués à 100 cm^3 à 15° C . D'où 100,00 gr. concentré sont dilués à $133,85 \text{ cm}^3$ $\log. = 2,12662 = y_1$. Densité du dilué à $15/15^\circ = 1,2050 = 205,00^\circ$ Oechsle $\log. = 2,31175 = x_1$.

2e dilution: 10,0000 gr. concentré dilués à 100 cm^3 à 15° C . D'où 100,00 gr. concentré sont dilués à $1000,00 \text{ cm}^3$ $\log. = 3,00000 = y_2$. Densité du dilué $15/15^\circ = 1,02828 = 28,28^\circ$ Oechsle $\log. = 1,45148 = x_2$.

Tableau 2

No	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
	Concentré employé dilué à 100 cm ³		100 gr. concentré dilués à y cm ³		100 cm ³ concentré dilués à y cm ³		Densité		log. des ° Oechsle		Contraction		cm ³ par litre					
	gr.	vol.	cm ³	log.	cm ³	log.												
1	135,883	100,000	73,585	1,86679	100,000	2,00000	1,35883	2,55489	0,00									
2	100,937	74,241	99,029	1,99595	134,924	2,13009	1,27237	2,43516	5,41									
3	80,000	58,841	125,000	2,09691	169,950	2,23032	1,21781	2,33806	6,22									
4	60,000	44,131	166,667	2,22184	226,599	2,35526	1,16488	2,21717	6,19									
5	40,000	29,421	250,000	2,39794	339,898	2,53135	1,11116	2,04595	5,47									
6	25,000	18,388	400,000	2,60206	533,830	2,72740	1,07009	1,84566	3,97									
7	20,000	14,713	500,000	2,69897	680,000	2,83251	1,05613	1,74913	3,26									
8	10,000	7,355	1000,000	3,00000	1359,59	3,13341	1,02835	1,45255	1,91									

eau = 0,00

Ces chiffres sont portés sur le graphique 4

1. Courbe des dilutions No 1: { en ordonnée: chiffres colonne 5
en abscisse: chiffres colonne 7 en ° Oechsle
2. Droite logorithmique No 2 dilution de 100 gr. concentré: { en ordonnée: chiffres colonne 4
en abscisse: chiffres colonne 8
3. Droite logarithmique No 3 dilution de 100 cm³ concentré: { en ordonnée: chiffres colonne 6
en abscisse: chiffres colonne 8

Problème: Combien obtiendra-t-on de dilué à 70° Oechsle ?

$$\log. 70,0 = 1,84510 = x$$

En portant ces valeurs dans la formule de la droite, on obtient:

Log. de la dilution = 2,60038, nombre correspondant 398,46 cm³.

Ainsi 100 gr. = 73,365 cm³ de concentré sont à diluer à 398,46 cm³ et
 100 cm³ concentré sont à diluer à 542,22 cm³

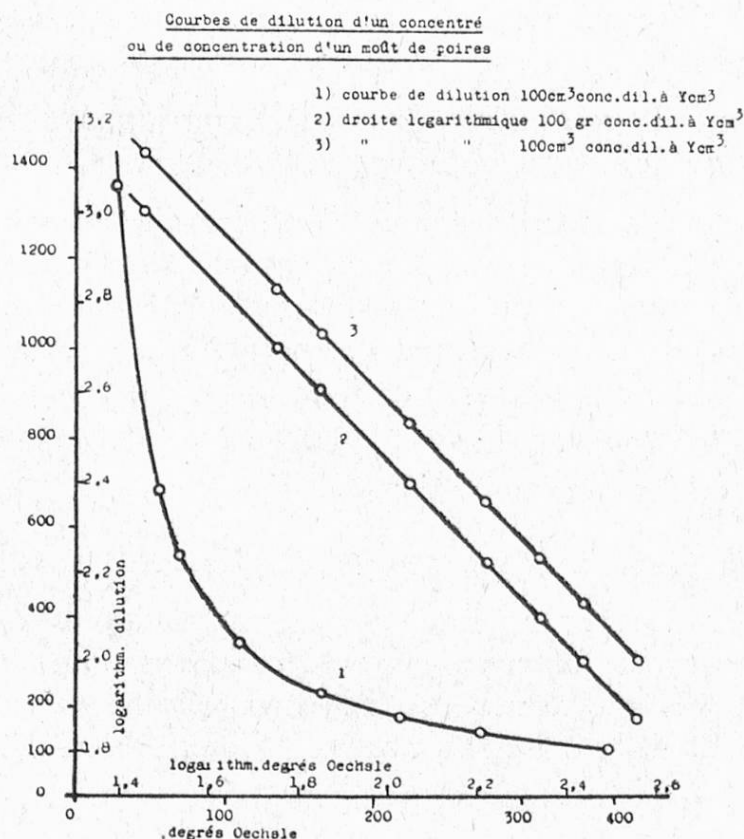
pour obtenir avec ce concentré un dilué pesant 70,0° Oechsle.

2. Détermination de la concentration d'un moût

a) Méthode par concentration

La même méthode est applicable à la concentration pour déterminer la quantité de concentré d'un degré Oechsle donné qu'on obtiendra avec une certaine quantité de moût.

Principe: On concentre un volume déterminé de moût dont on connaît la densité (degrés Oechsle), puis on mesure le volume du concentré dont on déterminé la densité. On obtiendra ainsi deux points x₁ et y₁ et x₂, y₂ qu'on relie par une droite qui donnera, soit par lecture sur le graphique, soit par calcul, la quantité de concentré aux degrés Oechsle désirés qu'on obtiendra.



Graphique 4

Application de la méthode: On pèse dans un ballon à distiller dans le vide, préalablement taré, 500 cm³ de moût dont on connaît la densité. Celle-ci permet d'établir avec exactitude le volume du moût. Ce volume et les degrés Oechsle nous donne un premier point x_2, y_2 . On concentre le moût sous pression de 18 m.m.Hg. à environ 50° C. Le moût est concentré à un degré quelconque, cependant tel que sa fluidité permette une mesure exacte de la densité du concentré obtenu. On pèse alors le ballon de distillation taré avec le concentré, d'où on déduit le poids de concentré, puis on détermine la densité du concentré qui, avec le poids de concentré, permet de calculer le volume de concentré obtenu. On a ainsi un second point x_1, y_1 , les x et les y étant les logarithmes des valeurs trouvées. On peut alors tracer la droite logarithmique et apprécier, soit par lecture directe, soit par calcul, la quantité de concentré aux degrés Oechsle désirés que fourniront environ 500 cm³ de moût.

b) Méthode par dilution

Principe: On prépare un concentré à partir d'une quantité quelconque de moût, puis on fait les dilutions nécessaires pour pouvoir tracer la droite logarithmique.

Application de la méthode: On concentre dans un ballon à distiller dans le vide comme sous a) une quantité quelconque de moût, soit environ 500 cm³ dont on connaît la densité. On détermine alors la densité du concentré obtenu qui doit être assez fluide pour que cette mesure soit exacte, puis on prépare deux dilutions avec des quantités de ce concentré exactement pesées, ainsi:

1° 35 à 40 gr. de concentré dilués en flacon jaugé à 50 cm³ à 15° C.

2° 5 à 7 gr. de concentré dilués en flacon jaugé à 50 cm³ à 15° C.

On mesure alors la densité de ces dilutions. Le volume du concentré sera donné en divisant le poids de substance employé par la densité du concentré, puis on calcule le volume du dilué pour 100 cm³ de concentré et on obtient ainsi deux points x_1, y_1 et x_2, y_2 qui permettent de tracer la droite logarithmique de la dilution. Celle-ci permettra de lire sur le graphique ou de calculer la quantité de concentré qu'on obtiendra avec la quantité de moût précisée par le graphique pour les degrés Oechsle désirés.

c) Contrôle, application et discussion de la méthode

Nous avons procédé sur un moût de pinot noir 1946 de Zurich. Les dilutions du concentré finalement obtenues ont été calculées pour 103,35 cm³ de concentré au lieu de 100 cm³ parce que c'était le volume de concentré fourni par 498,62 cm³ de moût utilisé. Le tableau No 3 donne les chiffres obtenus par ces opérations:

Tableau 3

<i>Par concentration du moût</i>			
Désignation	Moût	Concentré	Concentration finale recherchée
Poids du liquide gr.	538,85	182,19	140,78
Densité du liquide	1,08068	1,26795	1,36615
Volume du liquide cm ³	498,62	143,69	103,05
Log. vol. du liquide	2,69777 = y ₂	2,15743 = y ₁	2,01305 = y
Log. degrés Oechsle	2,90677 = x ₂	2,42805 = x ₁	2,56366 = x
<i>Par dilution du concentré</i>			
Désignation	1ère dilution	2e dilution	
Concent. p. 50 cm ³ gr.	54,5680	14,4897	
Vol. du concentré cm ³	39,943	10,606	
Dilution p. 103,05 cm ³ de concentré cm ³	129,996	485,72	
Densité des dilutions	1,29448	1,08146	
Log. dilution	2,11058 = y ₁	2,68639 = y ₂	
Log. degrés Oechsle	2,46908 = x ₁	1,91094 = x ₂	

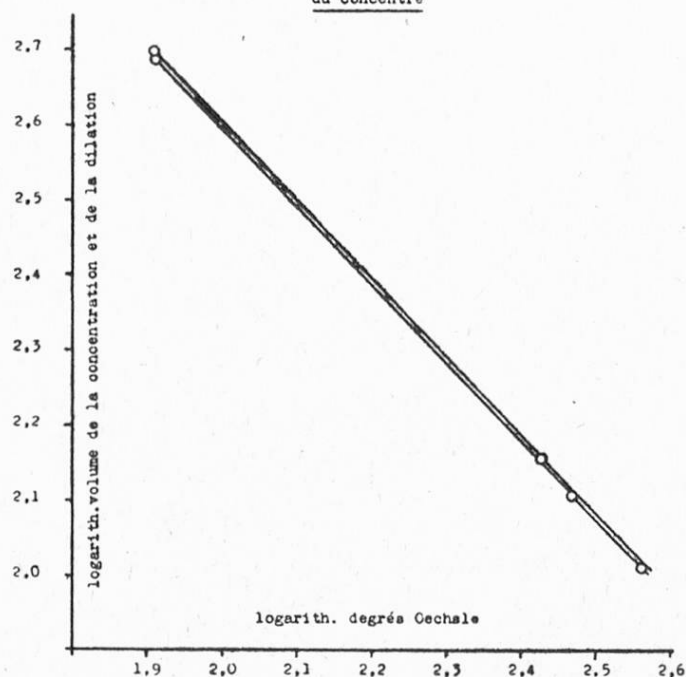
Problème: Quelle est la valeur de y, c'est-à-dire log. du volume de concentré obtenu avec 498,42 cm³ de moût, pour un concentré de densité 1,36607 ?

L'application de la formule algébrique de la droite nous donne:

par concentration: $y = 2,01686$ nombre correspondant = 103,97 cm³ conc.
 par dilution: $y = 2,01301$ nombre correspondant = 103,05 cm³ conc.
 mesure: $y = 2,01305$ nombre correspondant = 103,06 cm³ conc.

Les résultats du tableau No 3 sont reproduits sur le *graphique 5*.

Courbes de dilution de concentration d'un moût de pinot noir et courbe logarithmique de dilution du concentré



Graphique 5

Ces résultats demandent quelques éclaircissements. Les droites logarithmiques obtenues par les deux méthodes ne coïncident pas, tandis qu'en principe elles devraient coïncider. Cela s'explique par le fait que nous avons ici un moût de raisin et non un moût de poires ou de pommes. Ce moût de raisin contient en solution une certaine de tartrate acide de potasse qui cristallise facilement après concentration du liquide. La mesure de la densité du concentré 1,36615 a été faite dans le concentré clair, débarrassé des tartres cristallisés, deux jours après la concentration et il en est résulté une densité plus faible. Cette densité concorde donc exactement avec la droite de dilution, mais pas avec celle de concentration.

La droite de concentration nous donne donc ici la quantité de concentré au sortir du concentrateur, dans notre cas 103,97 gr. La droite de dilution nous donne la quantité de concentré de ce jus de raisin après dépôt des tartres, soit 103,05 gr. Ainsi donc, en rediluant le concentré après dépôt des tartres aux degrés Oechsle du moût primitif, on obtient une quantité de dilué plus faible que celle utilisée pour la concentration. Cet exemple démontre donc la grande sensibilité de la méthode.

III. Détermination de l'eau à évaporer par concentration

a) Généralité

La quantité d'eau à enlever du moût pour obtenir un concentré de degré Oechsle déterminé peut être importante à connaître dans l'exploitation. Elle permet de proportionner la capacité de travail du concentrateur à l'importance de l'exploitation, de déterminer les calories à fournir pour obtenir une certaine quantité de concentré ou encore de contrôler l'exécution du travail dans l'exploitation.

Ce calcul se faisait jusqu'ici par des méthodes insuffisamment exactes, des formules corrigées par des facteurs empiriques qui pouvaient ne pas convenir à tous les moûts et qui exigeaient de longs calculs. La notion de la contraction des solutions apporte une simplification du problème et conduit à un résultat juste.

Godet et Deuel³⁾, pour obtenir la formule de contraction d'une solution, sont partis de deux égalités dans lesquelles h = volume d'eau total dans 1 cm³ de solution, p et v les poids et volume de la substance dissoute (concentré) dans 1 cm³ de solution et D = densité de la solution. Ces égalités sont:

$$1^{\circ} \quad h = 1 - v + C$$

$$2^{\circ} \quad D = p + h, \quad \text{d'où } h = D - p = 1 - v + C$$

La quantité d'eau à évaporer peut donc être calculée de deux façon: soit à partir des poids, soit à partir des volumes.

b) Méthode

La méthode consiste donc à établir la droite de concentration avec un moût donné dont on connaît la densité, et à déterminer à l'aide de celle-ci la quantité en poids ou en volume du concentré qu'on obtiendra aux degrés Oechsle désirés, puis d'appliquer les formules ci-dessus.

c) Application de la méthode

Utilisons ici les données du tableau No 3. Pour obtenir un concentré de densité 1,36617, nous avons donc pour 100 cm³ de moût de densité 1,08068:

$$1^{\circ} \text{ Moût employé pour la concentration} \quad 498,92 \text{ cm}^3$$

$$2^{\circ} \text{ Volume de concentré pour } 100 \text{ cm}^3 = \frac{103,97 \times 100}{498,92} \quad 20,951 \text{ cm}^3/100$$

$$3^{\circ} \text{ Poids de concentré pour } 100 \text{ cm}^3 = \frac{142,15 \times 100}{498,93} \quad 28,509 \text{ gr./100}$$

$$4^{\circ} \text{ Poids de } 100 \text{ cm}^3 \text{ de moût} = 1,08068 \times 100 \quad 108,068 \text{ gr.}$$

5^o Contraction dans le moût:

$$C = 0,08068 - (0,28509 - 0,20951) = 0,00510 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \quad 0,510 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$$

L'eau à évaporer sera donc:

1 ^o Poids du moût	108,068 gr.
— Poids du concentré	28,509 gr.
Différence = poids = vol. d'eau total à évaporer =	<u>79,559 gr. = cm³</u>
2 ^o Volume du moût =	100,000 cm ³
— Volume du concentré	20,951 cm ³
Différence = eau contractée =	79,049 cm ³
+ contraction	0,510 cm ³
Volume d'eau total à évaporer =	<u>79,559 cm³</u>

Cette valeur qui ne pouvait être déterminée jusqu'ici que d'une façon empirique, incertaine ou approchée, peut donc être obtenue par l'intervention des phénomènes de contraction d'une façon exacte et scientifique. L'exactitude de cette méthode dépend de celle avec laquelle les mesures ont été faites. Les densités doivent être exprimées avec 5 décimales en admettant une erreur maximale de 2 à 3 unités à la 5e décimale.

Résumé

Cette étude a fourni les résultats suivants:

1^o Les méthodes employées jusqu'ici pour calculer la dilution des concentrés, la concentration des moûts et la quantité d'eau à évaporer pour obtenir un concentré sont empiriques et approximatives.

2^o La formule habituelle des mélanges est aussi inapplicable parce qu'elle ne tient pas compte du facteur de la contraction du liquide.

3^o La formule $V_m = V_1 \frac{(D_1 - 1)}{(D_m - 1)} + \frac{C_m}{D_m - 1}$ donne des résultats très exacts lorsqu'on connaît C_m .

4^o La contraction du liquide peut se calculer par la formule $C = (D - 1) - (G - V)$. Cette contraction augmente avec la concentration jusqu'à un certain maximum puis diminue. Les substances mélangeables à l'eau en toute proportion ont une courbe de contraction différente de celle des substances à solubilité limitée. Le facteur $\frac{C_m}{D_m - 1}$ croît très rapidement avec la dilution, la faible contraction des liquides dilués joue donc un rôle très important.

5^o Il a été établi une courbe de la dilution entre les degrés Oechsle et le degré de dilution. Ces deux facteurs contiennent en eux les phénomènes de contraction, de sorte que par cette courbe on se rend indépendant du facteur de la contraction, et qu'elle permet de déterminer chaque dilution du concentré ou chaque concentration d'un moût aux degrés Oechsle désirés.

6° La courbe de dilution n'est cependant pas pratique. On a alors établi la courbe sur la base des logarithmes des degrés Oechsle et des dilutions. Celle-ci est une *droite* déterminable par deux points qui permettent le calcul algébrique exact d'une dilution à un degré Oechsle donné. Cette droite logarithmique est applicable à la dilution des concentrés et à la concentration des moûts. Elle doit être déterminée pour chaque moût.

7° L'application de cette droite logarithmique est démontrée pour divers concentrés, un moût et un mélange synthétique.

8° Sur la base des phénomènes de contraction des solutions, il a été établi une méthode de détermination simple de la quantité d'eau à évaporer pour obtenir un concentré de degrés Oechsle donnés.

Ce résultat peut être obtenu:

- a) sur la base des *poids pour 100 cm³* de moût:
Poids du moût (Densité \times 100) — poids de concentré dissout = eau totale à évaporer.
- b) sur la base des *Volumes pour 100 cm³* de moût:
Volume du moût (100 cm³) — Volume du concentré dissout + contraction = eau totale à évaporer.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ergab folgende Resultate:

1. Die bis anhin angewandten Methoden zur Berechnung der Verdünnung von Konzentraten und der beim Eindicken von Säften abzdampfenden Wassermenge sind empirisch und nur annähernd genau.

2. Die gewöhnliche Formel für Mischungen ist ebenfalls unanwendbar, weil sie der Kontraktion der Flüssigkeit nicht Rechnung trägt.

3. Die Formel $V_m = V_1 \frac{(D_1 - 1)}{(D_m - 1)} + \frac{C_m}{D_m - 1}$ führt zu genauen Ergebnissen, wenn C_m bekannt ist.

4. Die Kontraktion der Flüssigkeit kann berechnet werden nach der Formel $C = (D - 1) - (G - V)$. Diese Kontraktion nimmt mit steigender Konzentration der Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Maximum zu, um dann abzunehmen. Substanzen mit unbeschränktem Lösungsverhältnis in Wasser zeigen eine Kontraktionskurve, die verschieden ist von derjenigen, welche sich mit Substanzen von beschränkter Löslichkeit in Wasser ergibt. Der Faktor $\frac{C_m}{(D_m - 1)}$ wächst sehr rasch an mit zunehmender Verdünnung; die schwache Kontraktion verdünnter Lösungen spielt daher eine grosse Rolle.

5. Es wurde eine Verdünnungskurve mit der Beziehung Oechslegrade : Verdünnungsgrad aufgestellt. Diese Kurve berücksichtigt die Phänomene der Kontraktion. Mit Hilfe der Kurve wird man vom Kontraktionsfaktor unabhängig. Sie erlaubt jede Verdünnung eines Konzentrates, sowie jede Konzentration eines Saftes zu einem gewünschten Oechslegrad durchzuführen.

6. Die Verdünnungskurve ist nicht sehr praktisch; es wurde daher eine Kurve aufgestellt auf Grund der Logarithmen der Oechslegrade und der Verdünnungen. Diese Kurve stellt eine *Gerade* dar. Sie ist bestimmbar durch zwei Punkte, welche die genaue algebraische Berechnung einer Verdünnung zu einem bestimmten Oechslegrad ermöglichen. Diese logarithmische Gerade ist für Verdünnung von Konzentraten und zur Konzentration von Säften anwendbar. Sie muss für jeden Saft bestimmt werden.

7. Die Anwendung dieser logarithmischen Geraden wird an verschiedenen Beispielen von Konzentraten, einem Saft und einer synthetischen Mischung erklärt.

8. Auf Grund der Kontraktionseigentümlichkeiten wurde eine Methode gefunden, welche auf einfache Weise erlaubt, die zur Herstellung von Konzentraten mit bestimmten Oechslegrad abzudampfenden Wassermenge zu bestimmen.

Dieses Resultat kann erhalten werden:

- a) auf Grund des *Gewichtes für 100 cm³ Saft*:
Gewicht des Saftes (spezifisches Gewicht \times 100) — Gewicht des aufgelösten Konzentrates = zu verdampfendes Wasser.
- b) auf Grund des *Volumens für 100 cm³ Saft*:
Volumen des Saftes (100 cm³) — Volumen des aufgelösten Konzentrates + Kontraktion = zu verdampfendes Wasser.

Bibliographie

- 1) P. G. Garoglio: Trattato di enologia, 1943. Vol. III, page 865.
- 2) C. A. Brown and Zerban: Physical and Chemical Methods of sugar analyses, 1941. 3e éd. page 59.
- 3) E. von Lippmann: Chemie der Zuckerarten, 3. Auflage, page 1080.
- 4) Ch. Godet et H. Deuel: Les poids spécifiques de l'extrait du vin, Trav. chim. alim. et hyg. **48**, page 4 (1947).