

CCB – Chimie

Durée : 2h.

L’usage de la calculatrice est autorisé.

L’annexe 1 est à rendre avec la copie.

Si au cours de l’épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d’énoncé, d’une part il le signale au chef de salle, d’autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu’il est amené à prendre.

Toutes les réponses doivent être justifiées.

Le sujet comporte deux exercices indépendants.

Exercice 1 – Chimie de l'azote

On étudie dans cet exercice quelques molécules contenant l'élément azote.

1. Donner la configuration électronique du carbone et de l'azote dans leur état fondamental. On rappellera le numéro atomique de ces éléments.
2. Représenter, en le justifiant, le schéma de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .
3. Proposer une géométrie pour cette molécule.
4. Indiquer si la molécule est polaire. Si elle l'est, représenter son moment dipolaire $\vec{\mu}$.
5. Par numéro atomique croissant, le phosphore P, l'arsenic As et l'antimoine Sb appartiennent à la même famille que l'azote. Indiquer leur période et famille respective, ainsi que leur numéro atomique.
6. Comparer les électronégativités des atomes de la famille de l'azote.
7. La figure 1 donne l'évolution des températures d'ébullition des composés NH_3 , PH_3 , AsH_3 et SbH_3 . Commenter ce graphique.
8. La solubilité du gaz ammoniac dans l'eau à 20°C est de 702 L d'ammoniac par litre d'eau. Commenter cette valeur.
9. Le protoxyde d'azote N_2O (gaz enivrant qualifié d'« hilarant ») est obtenu par décomposition thermique du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Proposer une formule de Lewis pour N_2O , dont le squelette est $\text{N}-\text{N}-\text{O}$.

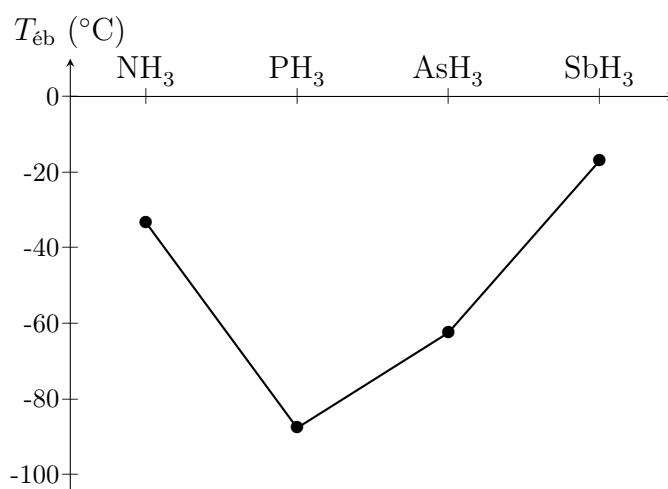


FIGURE 1 – Températures d'ébullition $T_{\text{éb}}$ de quelques composés semblables à l'ammoniac.

Exercice 2 – Analyse physico-chimique des acides d'un vin

Le vin est une boisson acide dont le pH est compris entre 2,70 et 3,70. Le vin contient naturellement de nombreux acides faibles (certains sont présents dans le raisin et d'autres apparaissent au cours de l'élaboration du vin) dont six organiques sont les plus abondants :

- l'acide tartrique $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ de pK_a successifs 3,04 et 4,34 et de masse molaire $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide malique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ de pK_a 3,46 et 5,14 et de masse molaire $134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide citrique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ de pK_a 3,15, 4,71 et 6,41 et de masse molaire $192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide lactique $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ de pK_a 3,90 et de masse molaire $90,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide succinique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ de pK_a 4,16 et 5,61 et de masse molaire $118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- l'acide acétique CH_3-COOH de pK_a 4,80 et de masse molaire $60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le contrôle des acides présents dans un vin est très important car ces acides conditionnent les qualités gustatives du vin, le pH quant à lui agit sur la stabilité du vin.

On peut lire dans un traité d'œnologie :
l'acidité renforce et soutient les arômes en apportant au vin du corps et de la fraîcheur tout en aidant à son vieillissement. Un excès d'acidité donne un vin trop nerveux, souvent maigre ; alors qu'une carence en acidité donne un vin mou, de faible qualité.

acide tartrique	$2,24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide malique	$0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide citrique	$0,08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide lactique	$1,90 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide succinique	$1,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acide acétique	$0,03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
acidité totale	$5,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

On étudie un vin rouge (Bordeaux Supérieur 2002) dont l'analyse fait apparaître les données dans le tableau ci-dessus.

On se propose ici de mesurer la concentration des six acides organiques prépondérants présents dans ce vin rouge.

Acidité totale du vin

L'acidité totale d'un vin est la quantité n d'ions H_3O^+ libérable par litre de vin que l'on exprime en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour être commercialisable, un vin doit présenter une acidité minimale de $50,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour déterminer cette acidité totale, la législation impose de mesurer le volume de soude nécessaire pour amener un échantillon de vin à tester à $\text{pH} = 7,00$.

On place un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de vin dans un bécher, le dosage s'effectue par suivi pH-métrie avec une solution de soude de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure le pH en fonction du volume v_s de soude versé et on obtient la courbe de l'annexe 1.

1. Faire un schéma du montage utilisé pour le titrage.
2. Bien que le vin soit une solution contenant de nombreux acides, la courbe de dosage fait apparaître un seul saut de pH, justifier ce fait.
3. La courbe de dosage montre que ce vin peut être modélisé par une solution d'un unique monoacide faible AH de $pK_a = 4,00$. Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction de dosage. Calculer la constante d'équilibre K_r de cette réaction. Conclure.

On donne la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $K_e = 10^{-14}$.

4. Sur l'annexe 1 à rendre avec la copie, faire apparaître la construction graphique permettant de déterminer le volume équivalent v_e . Donner la valeur de v_e et déterminer le pH à l'équivalence. Justifier que prendre le volume versé pour obtenir $\text{pH} = 7,00$ est une bonne estimation du volume versé à l'équivalence.
5. Établir l'expression de la valeur pH_e du pH à l'équivalence, en fonction de K_r , C_0 , v_e et V . Faire l'application numérique. Conclure.
6. En modélisant toujours les acides de ce vin par un monoacide faible AH de $\text{p}K_a = 4,00$, calculer l'acidité totale n . Ce vin est-il commercialisable ?
7. En déduire le pH du vin étudié.
8. En France, cette acidité est souvent exprimée en grammes d'acide sulfurique H_2SO_4 par litre. Par définition, un litre de vin à m grammes de H_2SO_4 nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution de H_2SO_4 préparé par dissociation de m grammes d'acide H_2SO_4 pur. Calculer l'acidité m (exprimée en grammes par litre d'acide sulfurique) en considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort de masse molaire $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Commenter.
9. Pour l'Union Européenne, l'acidité d'un vin s'exprime en grammes d'acide tartrique par litre. Un litre de vin à m' grammes d'acide tartrique nécessite pour son dosage la même quantité de soude qu'un litre de solution d'acide tartrique préparée par dissociation de m' grammes d'acide tartrique pur. Calculer m' (exprimée en grammes par litre d'acide tartrique) en considérant que l'acide tartrique est un diacide fort.
10. Expliquer précisément comment la courbe de l'annexe 1 permet de vérifier le $\text{p}K_a$ de l'acide AH dosé.

Annexe 1 – Dosage d'un échantillon de vin par la soude

