

# Concours blanc de Chimie MPSI et PCSI option PSI (2h)

Les calculatrices sont autorisées.

Ce sujet est composé de trois parties totalement indépendantes entre elles, **qui seront obligatoirement traitées sur des copies séparées.**

Des données sont disponibles à la fin de l'énoncé.

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Toute réponse devra être clairement justifiée.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

## **RAPPEL DES CONSIGNES**

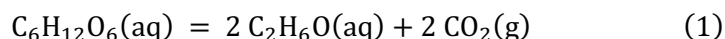
- Numérotter les pages sous la forme n/p où p est le nombre total de pages ;
- Indiquera, avant chaque réponse, le numéro de la question concernée ;
- Mettre les principaux éléments de réponse aux questions en évidence ;
- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition. Le crayon à papier et d'autres couleurs de stylo, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats ;
- Ne pas utiliser pas de correcteur ;
- Écrire le mot « **FIN** » à la fin de votre composition.

## PROBLEME : DU JUS DE RAISIN AU VIN

Le vin est issu est une boisson alcoolisée obtenue par la fermentation du jus de raisin, fruit de la vigne viticole. La transformation du jus de raisin en vin est appelée la vinification. On se propose ici d'explorer quelques aspects de la vinification et du contrôle qualité d'un vin.

### Partie I – La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique est une réaction chimique anaérobie qui transforme le « sucre » en « alcool » et en dioxyde de carbone sous l'action de levures. Ainsi, le glucose et le fructose, sucres de même formule brute contenus dans la pulpe du raisin, sont transformés en éthanol selon la réaction (1), supposée quantitative :



Afin de suivre la cinétique de cette réaction, un volume  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de jus de raisin est introduit dans un réacteur Erlenmeyer de volume intérieur  $V_0 + V_1 = 1020 \text{ mL}$ ,  $V_1 = 970 \text{ mL}$  étant alors rempli d'air (voir **figure 1**). Le jus de raisin a préalablement été saturé en dioxyde de carbone, de sorte que celui libéré par la réaction se retrouve en phase gazeuse. Un bouchon équipé d'un capteur de pression est vissé sur le réacteur. La valeur de la pression totale initiale à l'intérieur de l'erenmeyer est  $P_{\text{ini}} = 1,013 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). Le volume des tuyaux de connexion est négligé. La température du réacteur est maintenue à  $291 \text{ K}$  (température d'activité optimale des levures).

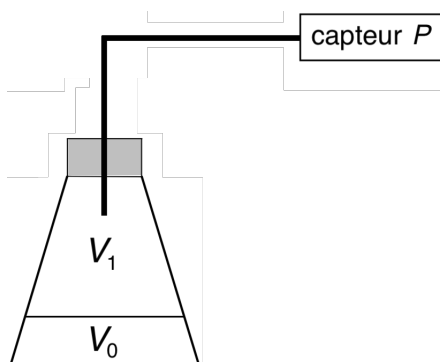


Figure 1

Les résultats du suivi en pression sont reportés au **tableau 1** ci-dessous.

Temps de fermentation (en jours)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	$\infty$
Pression totale $P$ (en bar)	1,013	1,753	2,340	2,805	3,174	3,460	3,687	3,873	4,009	4,55

Tableau 1

**Q1** Dresser un tableau d'avancement molaire pour la réaction (1) entre  $t = 0$ , un instant  $t$  quelconque et l'état d'équilibre. On notera  $\xi(t)$  l'avancement molaire à l'instant  $t$  et  $n_0$  la quantité de matière initiale de sucres  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ .

**Q2** Montrer que :

$$\xi(t) = \frac{(P(t) - P_{\text{ini}}) \cdot V_1}{2 R T}$$

**Q3** À l'aide de la pression atteinte en fin de réaction, évaluer la concentration molaire initiale  $C_0$  du jus de raisin en sucres  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ .

On cherche à montrer que les données expérimentales sont compatibles avec une réaction d'ordre 1 par rapport à  $C_6H_{12}O_6(aq)$  :

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C(t)$$

où  $C(t)$  est la concentration molaire en sucres à l'instant  $t$  dans le jus de raisin en cours de fermentation.

**Q4** Montrer que cette hypothèse s'écrit aussi :

$$\frac{dP}{dt} = k \cdot (P_\infty - P(t))$$

**Q5** Montrer que les données expérimentales tendent à valider l'hypothèse cinétique d'un ordre 1 par rapport à  $C_6H_{12}O_6(aq)$ . Évaluer  $k$  et déterminer le temps de demi-réaction.

## Partie II – Le dioxyde de soufre, antioxydant naturel

Depuis des siècles, le dioxyde de soufre  $SO_2$  est utilisé par les vignerons pour inhiber le développement des micro-organismes (agent conservateur) et bloquer l'action oxydante du dioxygène de l'air sur le vin (notamment le vin blanc). Une partie du dioxyde de soufre apporté au vin se combine assez rapidement avec certains constituants du vin, mais si la quantité ajoutée est importante, une fraction reste à l'état libre. Seule le dioxyde de soufre resté libre a un effet protecteur, mais il est aussi responsable de maux de tête. L'Union européenne a réglementé l'ajout de dioxyde de soufre dans le vin : dans les vins blancs, la teneur en dioxyde de soufre maximale autorisée est de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

Le dioxyde de soufre est un gaz qui se dissout sous différentes formes acido-basiques en solution aqueuse :  $SO_2(aq)$ ,  $HSO_3^-(aq)$  et  $SO_3^{2-}(aq)$ .

**Q6** Donner le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de la dissolution du dioxyde de soufre.

**Q7** On indique que le  $pH$  d'un vin est classiquement compris entre 3 et 4. Quelle est l'espèce prédominante issue du dioxyde de soufre dans le vin ?

**Q8** Donner une formule de Lewis de cette espèce la plus représentative en indiquant la démarche précise permettant son obtention (on indique que l'atome de soufre est central). Les liaisons soufre-oxygène sont-elles toutes de même longueur ? Quel est le nombre d'oxydation du soufre dans cette espèce chimique ?

**Q9** On considère  $V = 1 \text{ L}$  de solution aqueuse dans laquelle on dissout  $200 \text{ mg}$  de dioxyde de soufre. On considère donc une solution contenant initialement  $C_m = 200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $SO_2(aq)$ . Calculer le  $pH$  de la solution à l'équilibre et comparer sa valeur au  $pH$  du vin, qui contient par ailleurs de nombreux autres acides (acide citrique, acide lactique, acide maléique, acide tartrique, acide acétique, acide succinique, etc. ...).

Le résultat de la **Q9** s'explique par le fait que le dioxyde de soufre réagit (en particulier) avec les aldéhydes, les cétones ou les composés polyphénoliques (tanins) présents naturellement dans le jus fermenté et se retrouve sous forme « masquée » : seule une petite partie du dioxyde de soufre persiste. Afin d'effectuer un contrôle qualité sur le vin, on commence par libérer le dioxyde de soufre masqué en se plaçant en milieu basique. Un titrage de  $SO_2(aq)$  est ensuite mené par iodométrie : on titre le « dioxyde de soufre total ». On procède selon le protocole du **document 1** avec un vin blanc de mauvaise qualité (« piquette du coin »).

**Q10** Modéliser le processus de titrage par une équation de réaction (2) entre  $SO_2(aq)$  et les ions triiodure  $I_3^-$ . Calculer sa constante d'équilibre  $K_2^\circ$  et commenter sa valeur.

**Q11** À l'aide du **document 2**, indiquer comment l'équivalence est détectée dans le titrage et l'intérêt de l'amidon soluble.

## Document 1 : Titrage du dioxyde de soufre total dans un vin blanc

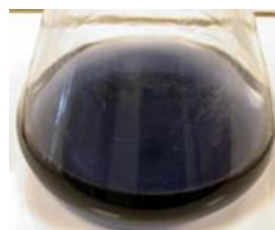
« Dans un erlenmeyer de 250 mL, verser  $V_1 = 15,00$  mL de vin blanc à analyser et environ 30 mL environ de soude à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , boucher, agiter et attendre 20 minutes.

Ajouter une spatulée d'amidon soluble (thiodène) et 3 mL d'acide sulfurique concentré, de manière à atteindre  $\text{pH} < 1$ . Titrer par une solution aqueuse de triiodure de potassium à  $C_T = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Soit  $V_{\text{eq}}$  le volume de solution titrante versée à l'équivalence. »

## Document 2



Solution diluée de triiodure de potassium



Solution diluée de triiodure de potassium  
+ thiodène

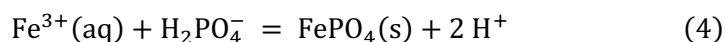
**Q12** Déterminer la teneur en dioxyde de soufre total exprimée en  $\text{mg L}^{-1}$ , sachant que  $V_{\text{eq}} = (15,7 \pm 0,2)$  mL. À votre avis, le vin est-il commercialisable au vu de l'incertitude-type sur le  $V_{\text{eq}}$  ?

## Partie III - La casse phosphatoferrique

Un autre intérêt de l'adjonction du dioxyde de soufre est d'empêcher la précipitation du phosphate ferrique  $\text{FePO}_4$  dans le vin (« casse phosphatoferrique »). Le fer présent dans le vin est principalement dû à son passage dans des cuves en acier. Dans le vin (milieu réducteur), il se retrouve sous la forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , mais peut être oxydé par le dioxygène en ions  $\text{Fe}^{3+}$  en cas d'exposition prolongée à l'air en l'absence de dioxyde de soufre dissout.

On rappelle que le  $\text{pH}$  d'un vin est compris entre 3 et 4 environ.

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont susceptibles de précipiter en présence d'ions dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , dont la concentration usuelle est voisine de  $C_P = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , selon la réaction d'équation :



**Q13** Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à l'aide des données présentées en fin d'énoncé.

**Q14** Quelle est la concentration maximale approximative en ions  $\text{Fe}^{3+}$  admissible dans un vin de  $\text{pH} = 3,5$  pour éviter la casse ferrique ?

Le viticulteur est donc amené à contrôler la concentration totale en fer dans le jus fermenté pour prévenir de la casse phosphatoferrique.

Pour cela, un échantillon de vin blanc de volume  $V_2 = 10,0$  mL est soumis à des conditions oxydantes (ajout d'eau oxygénée, solution de peroxyde d'hydrogène) en milieu fortement acide (ajout d'acide sulfurique concentré). À ce stade du protocole, le fer se retrouve sous la forme d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  uniquement. On ajoute ensuite un excès de thiocyanate d'ammonium solide ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SCN}^-$ ) ; son rôle est de convertir tous les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en une espèce colorée,  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ , dont le spectre d'absorption dans le visible est présenté à la **figure 2**. On ajuste le volume de la solution à  $V_3 = 20,0$  mL avec de l'eau distillée et on mesure son absorbance à  $\lambda = 460 \text{ nm}$  : on trouve  $A = 0,317$ .

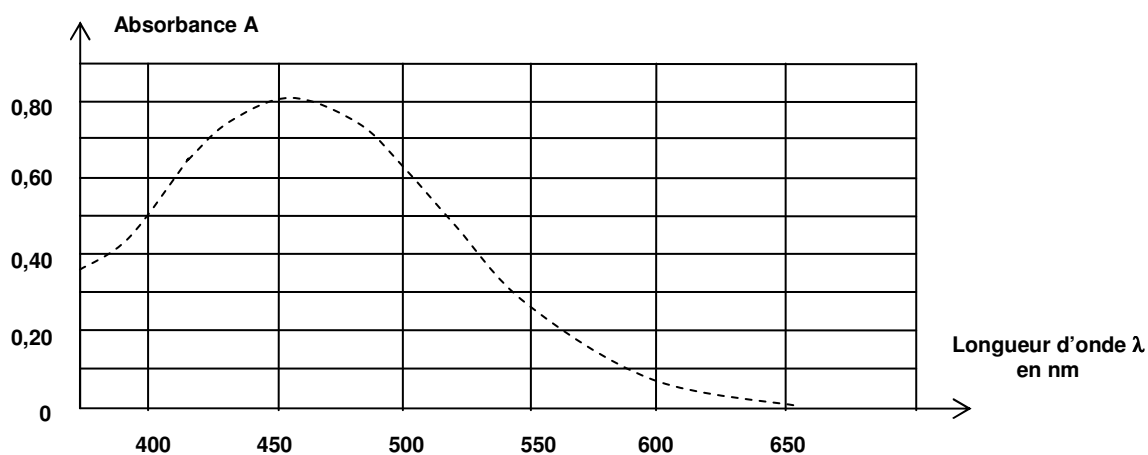
On a tracé à la **figure 3** l'absorbance à  $\lambda = 460$  nm de solutions d'ion  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  en fonction de la concentration massique en fer, notée  $C_{\text{Fe}}$ . On a reporté les barres d'incertitude-type sur chaque mesure.

**Q15** Écrire l'équation d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par le peroxyde d'hydrogène.

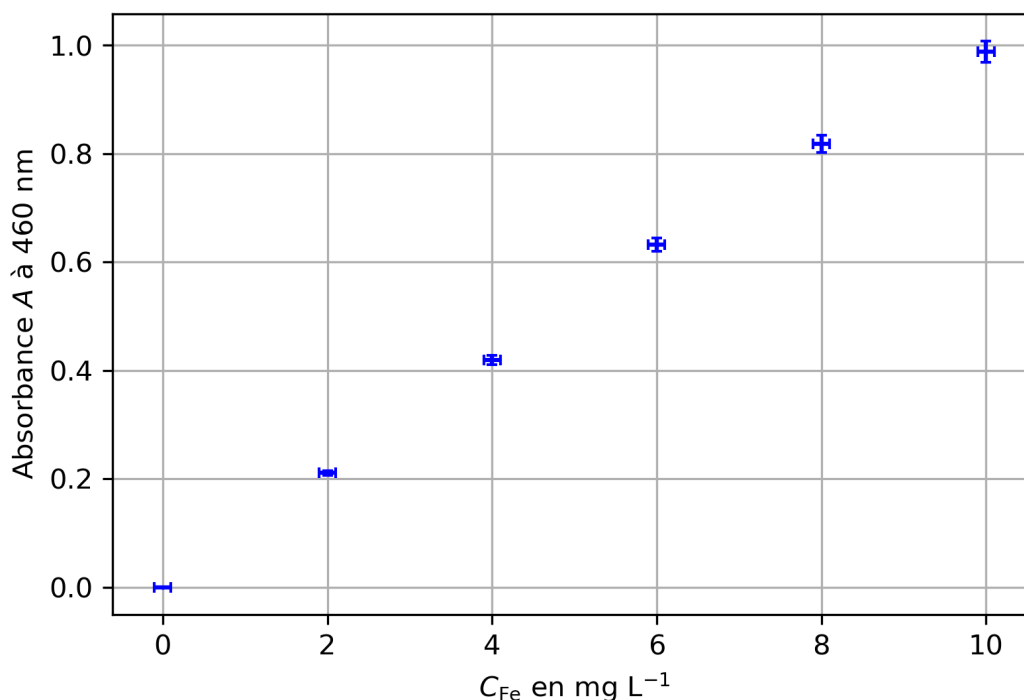
**Q16** Quelle est la couleur d'une solution d'ions  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  ?

**Q17** Comment la loi de Beer-Lambert s'écrit-elle pour des solutions d'ions  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . Est-elle vérifiée dans la gamme de concentrations explorées à la **figure 3** ? Justifier la réponse.

**Q18** Quelle est la concentration massique en fer dans le vin analysé ? Y a-t-il un risque de casse phosphatoferrique, sachant qu'on estime qu'un vin ne doit pas contenir plus de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de fer pour que ce phénomène n'ait pas lieu ?



**Figure 2** Spectre d'absorption dans le visible d'une solution d'ions  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$



**Figure 3**

## Données

Pression et concentration standard

$$P^\circ = 10^5 \text{ Pa} \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1} = 10^3 \text{ mol m}^{-3}$$

Conversion entre bars et pascals

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Constante des gaz parfaits

$$R \approx 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Constante de Nernst à 298 K

$$\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,059 \text{ V}$$

Masses molaires du dioxyde de soufre

$$M_{\text{SO}_2} = 64,07 \text{ g mol}^{-1}$$

Électronégativités dans l'échelle de Pauling

Élément	H	O	S
Électronégativité	$\chi_{\text{H}} = 2,20$	$\chi_{\text{O}} = 3,44$	$\chi_{\text{S}} = 2,58$

Potentiels redox standard à 298 K

Couple redox	$\text{I}_3^- (\text{aq})/\text{I}^- (\text{aq})$	$\text{HSO}_4^- (\text{aq})/\text{SO}_2 (\text{aq})$
$E^\circ$	$E_1^\circ = 0,54 \text{ V}$	$E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$

Valeur de  $pK_A$  à 298 K

Couple acide/base	$\text{SO}_2 (\text{aq})/\text{HSO}_3^- (\text{aq})$	$\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})/\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})/\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$
$pK_A$	$pK_{A1} = 1,8$	$pK_{A2} = 2,15$	$pK_{A3} = 7,2$

Couple acide/base	$\text{HSO}_3^- (\text{aq})/\text{SO}_3^{2-} (\text{aq})$	$\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})/\text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{HO}^- (\text{aq})$
$pK_A$	$pK_{A4} = 9,2$	$pK_{A5} = 12,3$	$pK_e = 14,0$

$pK_s$  du phosphate de fer (+III)  $\text{FePO}_4(\text{s})$  à 298 K

$$pK_s = 21,9$$

« Cercle chromatique »

