

Corrigé du concours blanc de Chimie MPSI et PCSI option PSI

PROBLEME : DU JUS DE RAISIN AU VIN

Partie I - La fermentation alcoolique

Q1

(en mol)	$C_6H_{12}O_6(aq) = 2 C_2H_6O(aq) + 2 CO_2(g)$		
$t=0$	n_0	0	0
t	$n_0 - \xi(t)$	$2\xi(t)$	$2\xi(t)$
Equilibre ($\xi_{eq} = \xi_{max}$)	≈ 0	$\approx 2n_0$	$\approx 2n_0$

$\xi_{max} = n_0$
et $\xi_{eq} \approx \xi_{max}$
(réaction quantitative)

Q2

D'après la loi des gaz parfaits :

• $P_{ini} \times V_1 = n_{air} \times R \times T$ (n_{air} : quantité de matière d'air initialement présent)

• $P(t) \times V_1 = (n_{air} + 2\xi(t)) \times R \times T$

Donc : $(P(t) - P_{ini}) \times V_1 = 2\xi(t) \times R \times T \Rightarrow \xi(t) = \frac{(P(t) - P_{ini}) \times V_1}{2RT}$

Q3

Si $t \rightarrow +\infty$: $\xi \rightarrow n_0 = \frac{(P_{\infty} - P_{ini}) \times V_1}{2RT}$. Or, $C_0 = \frac{n_0}{V_0}$, donc :

$$C_0 = \frac{P_{\infty} - P_{ini}}{2RT} \frac{V_1}{V_0}$$

A.N. : $C_0 = \frac{(4,55 - 1,013) \times 10^5 \text{ Pa}}{2 \times (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (291 \text{ K})} \times \frac{970 \text{ mL}}{50 \text{ mL}}$

$$C_0 \approx 1,42 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} = 1,42 \text{ mol L}^{-1}$$

Q4

$C_H = \frac{n_0 - \xi(t)}{V_0}$. L'hypothèse s'écrit : $-\frac{dC}{dt} = kC(t) \Leftrightarrow +\frac{1}{V_0} \frac{d\xi}{dt} = \frac{k}{V_0} (n_0 - \xi(t))$

$\Leftrightarrow \frac{d\xi}{dt} = k(n_0 - \xi(t))$. Or, $\xi(t) = \frac{(P(t) - P_{ini}) V_1}{2RT}$ et $n_0 = \frac{(P_{\infty} - P_{ini}) V_1}{2RT}$

Donc : $-\frac{dC}{dt} = kC(t) \Leftrightarrow \frac{V_1}{2RT} \frac{dP}{dt} = \frac{kV_1}{2RT} ((P_{\infty} - P_{ini}) - (P(t) - P_{ini}))$

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

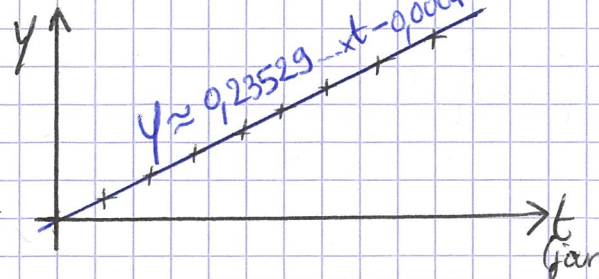
Q5

On intègre la relation entre $t=0$ et t : $\int_{t=0}^t \frac{dP}{P_{\infty} - P} = \int_{t=0}^t k dt \Leftrightarrow [-\ln(P_{\infty} - P)]_{t=0}^t = kt$

$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{P_{\infty} - P_{ini}}{P_{\infty} - P(t)}\right) = k \times t$

Trasons $y = \ln\left(\frac{P_{\infty} - P_{ini}}{P_{\infty} - P(t)}\right)$ en fonction de t ;

il s'agit bien d'une fonction approximativement linéaire, ce qui permet de valider l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1.



De plus, un ajustement affine permet de déterminer : $k \approx 0,235 \text{ jours}^{-1}$

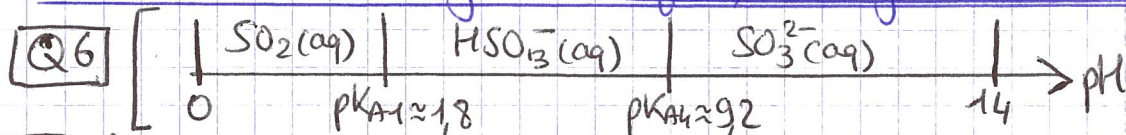
Le temps de demi-réaction est défini par : $\xi(t_{1/2}) = \frac{\xi_{max}}{2} = \frac{n_0}{2}$

$\Leftrightarrow \frac{P(t_{1/2}) - P_{ini}}{2RT} V_1 = \frac{1}{2} \frac{P_{\infty} - P_{ini}}{2RT} V_1 \Leftrightarrow P(t_{1/2}) - P_{ini} = \frac{1}{2} (P_{\infty} - P_{ini})$

$\Leftrightarrow \frac{P_{\infty} - P_{ini}}{P_{\infty} - P(t_{1/2})} = 2 \Leftrightarrow \ln\left(\frac{P_{\infty} - P_{ini}}{P_{\infty} - P(t_{1/2})}\right) = k \times t_{1/2} = \ln(2) \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$

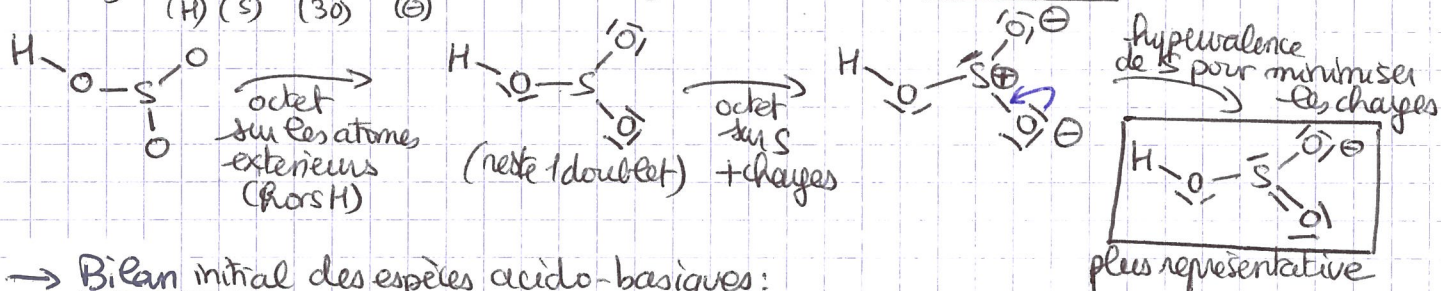
A.N. : $t_{1/2} \approx 2,95 \text{ jours}$

Partie II - Le dioxyde de soufre, antioxydant naturel



Q7 A pH=3 ou 4, l'espèce prédominante est $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$.

Q8 HSO_3^- : $1 + 6 + 3 \times 6 + 1 = 26$ électrons de valence soit 13 doublets.



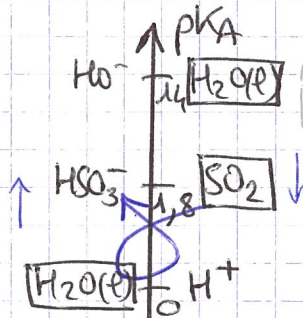
Q9 → Bilan initial des espèces acido-basiques:

$$\text{H}_2\text{O}(\ell), \text{SO}_2(\text{aq}) \quad ([\text{SO}_2]_0 = C_0 = \frac{C_m}{M(\text{SO}_2)} \approx 3,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$$

→ Réaction prépondérante (équilibre de contrôle) entre l'acide le plus fort ($\text{SO}_2(\text{aq})$) et la base la plus forte ($\text{H}_2\text{O}(\ell)$).

(mol/L)	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$			
t=0	C_0	excès	0	0
Équilibre	$C_0 - x_e$	excès	x_e	x_e

$$(K_{RP}^0 = K_{A1} = 10^{-1,8})$$



A l'équilibre: $K_{RP}^0 = Q_{\text{req}} = \frac{(x_e)^2}{(C_0 - x_e) \times C^0} \approx 10^{-1,8}$

On ne peut pas dire qu'a priori, $x_e \ll C_0$. On résout l'équation:

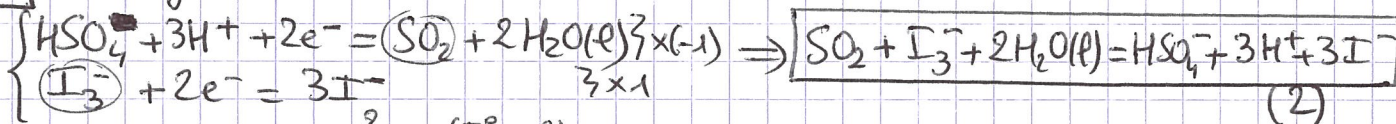
$$(x_e)^2 + 10^{-1,8} x_e - C_0 \times 10^{-1,8} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad x_e \approx \frac{-10^{-1,8} + \sqrt{\Delta}}{2} \quad \text{avec}$$

$$\Rightarrow x_e \approx 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (\text{réaction très avancée! eh oui!}) \quad \Delta \approx 4,49 \times 10^{-4}$$

→ Bilan à l'équilibre: $[\text{SO}_2]_{\text{eq}} \approx 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{HSO}_3^-]_{\text{eq}} \approx 2,6(7) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

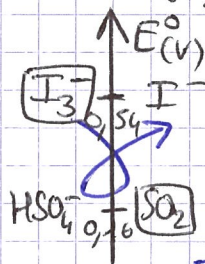
⇒ $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{C^0}\right) \approx 2,6 < 3$: cela est surprenant car on s'attend à un pH > 3 (d'autant que le vin contient d'autres acides).

Q10 Il s'agit d'une réaction redox:



$$K_2^0 = 10^{+\frac{2}{9,059} (E_1^0 - E_2^0)} \quad (8)$$

$$K_2^0 \approx 7,6 \times 10^{12} \gg 1: \text{réaction quantitative}$$



Q11 Avant l'équivalence, I_3^- ne s'accumule pas. Il devient réactant en excès à partir de l'équivalence.

Comme le montre le document 2, son accumulation à $V \geq V_{\text{eq}}$ colore le milieu en bleu. On détecte donc l'équivalence par l'apparition de cette coloration.

213

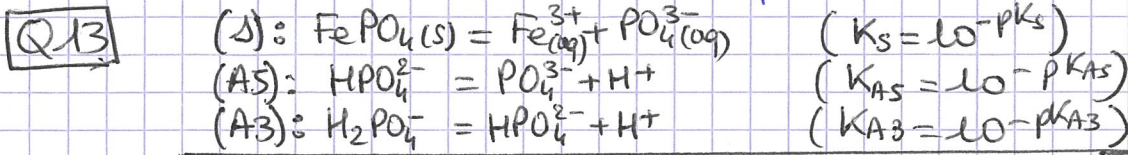
Q12 • A l'équivalence: $n_{\text{SO}_2 \text{ titre}} = n_{\text{I}_3^- \text{ ajoutée de } V=0 \text{ à } V_{\text{eq}}}$

• On en déduit: $\frac{C_m \times V_1}{M_{\text{SO}_2}} = C_T \times V_{\text{eq}} \Rightarrow C_m = C_T \times M_{\text{SO}_2} \times \frac{V_{\text{eq}}}{V_1}$

A.N.: $C_m \approx 201 \text{ mg L}^{-1}$. Mais $u(C_m) \approx C_T \times M_{\text{SO}_2} \times \frac{u(V_{\text{eq}})}{V_1} \approx 3 \text{ mg L}^{-1}$

On ne peut interdire la commercialisation du vin.

Partie III - La casse phosphatferrique



(4) = -(S) + (A3) + (A5) $\Rightarrow K_4^0 = \frac{K_{A3} \times K_{A5}}{K_s} = 10^{pk_s - pk_{A3} - pk_{A5}}$

A.N.: $K_4^0 \approx 2,5 \times 10^2$

Q14 On se place à la limite de précipitation: $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{lim}}$ à $\text{pH} = 3,5$.

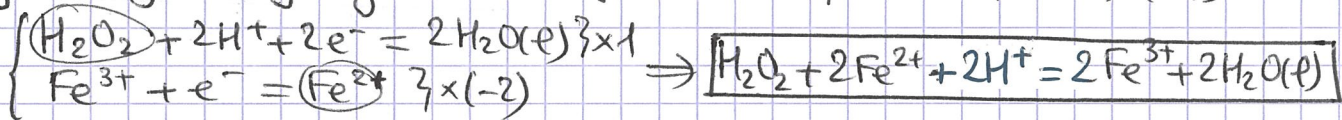
Alors, (4) est établi $\Rightarrow K_4^0 = Q_4 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{C_{\text{lim}} \times C_p}$

$\Rightarrow C_{\text{lim}} = \frac{10^{-2\text{pH}} (C_p)^2}{K_4^0}$

A.N.: $C_{\text{lim}} \approx 8,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

Il faut donc que $[\text{Fe}^{3+}] < 8,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

Q15 Peroxyde d'hydrogène: H_2O_2 (♥) \rightarrow couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (♥)



Q16 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ absorbe principalement les radiations autour de 460 nm de longueur d'onde (bleu). Une solution de ces ions apparaîtra donc de la couleur complémentaire, soit orange.

Q17 • Loi de Beer-Lambert (λ fixe): $A_{(\lambda)} = \epsilon_{(\lambda)} \times l \times [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ (mol L⁻¹)

• Ici, comme C_{Fe} est proportionnelle à $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$, la loi de Beer-Lambert est respectée si A est proportionnelle à C_{Fe} , ce qui n'est le cas que si $C_{\text{Fe}} \lesssim 6 \text{ mg L}^{-1}$ (concentrations suffisamment faibles)

Q18 $A = 0,317$ à $\lambda = 460 \text{ nm} \Rightarrow C_{\text{Fe}} \approx 3,1 \text{ mg L}^{-1}$, d'après la courbe d'étalonnage, dans l'échantillon qui se rapporte à une dilution du vin d'un facteur $\frac{V_3}{V_2} \approx 2,00$.

La concentration massique de fer dans le vin analysé est d'environ $6 \text{ mg L}^{-1} < 10 \text{ mg L}^{-1}$: pas de risque de casse phosphatferrique.

