Le vin et ses composants

Bac 2022 Asie Jour 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Indiquer la couleur correspondant aux radiations les plus absorbées par l'ion $[FeSCN]^{2+}$ et justifier ainsi la couleur de la solution.

Sur le spectre, l'absorbance est maximale pour $\lambda_{max} \approx 490$ nm.
D'après le cercle chromatique, ces radiations (480 à 510 nm) sont de couleur **cyan**.

La solution a la couleur complémentaire de la couleur absorbée, c'est-à-dire la couleur diamétralement opposée au cyan sur le cercle chromatique.

Radiations les plus absorbées : cyan ; la solution est donc **rouge**, ce qui est bien la couleur annoncée.

PIÈGE
Répondre que la solution est cyan. Une solution n'a pas la couleur qu'elle absorbe : elle a la couleur des radiations qu'elle laisse passer, complémentaire de la couleur absorbée.

2 Proposer une longueur d'onde à utiliser pour réaliser le titrage.

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de l'espèce colorée $[FeSCN]^{2+}$ est maximale, lue sur le spectre.

$\lambda = 490$ nm

COMPRENDRE
Au maximum d'absorption, l'absorbance est la plus grande : la mesure est la plus précise.

3 Préciser pourquoi il est nécessaire que les ions thiocyanate soient apportés en excès dans chaque solution.

Si les ions SCN^- sont en excès, l'ion Fe^{3+} est le réactif limitant : tous les ions fer (III) sont transformés en ions colorés $[FeSCN]^{2+}$.

La quantité d'ions $[FeSCN]^{2+}$ formés est alors égale à la quantité d'ions Fe^{3+} apportés : l'absorbance mesurée renseigne bien sur la totalité du fer.

4 Déterminer le volume V_0 de solution mère S_0 à prélever pour préparer $V_2 = 50{,}0$ mL de la solution étalon n° 2.

Données utiles $t_0 = 100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $t_2 = 2{,}0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 50{,}0$ mL

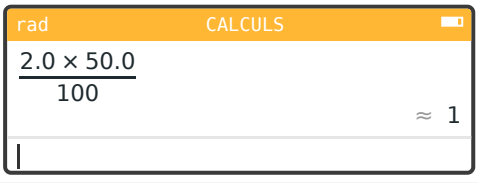
Au cours d'une dilution, la masse de soluté se conserve : $t_0\,V_0 = t_2\,V_2$, donc

$$V_0 = \frac{t_2\,V_2}{t_0} = \frac{2{,}0 \times 50{,}0}{100}$$

$V_0 = 1{,}0$ mL

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme t_2, la donnée la moins précise. Vérification par le facteur de dilution : $t_0/t_2 = 50$, et $50{,}0/50 = 1{,}0$ mL.

À LA CALCULATRICE



5 Préciser la forme de la relation entre l'absorbance A et la concentration massique t ainsi mise en évidence. Donner le nom de la loi correspondante.

Les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : l'absorbance est proportionnelle à la concentration en masse.

$A = k \times t$: c'est la loi de **Beer-Lambert**.

6 Déterminer si le vin étudié présente un risque de casse blanche. Justifier.

Données utiles $A_V = 0{,}16$; droite d'étalonnage passant par l'origine et par le point $(4{,}0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ ;\ 0{,}45)$; seuil : $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Le vin et les solutions étalons sont préparés de la même façon (10,0 mL de solution, 1,0 mL d'acide, 1,0 mL de thiocyanate) : la droite d'étalonnage donne directement la concentration en fer du vin.

Coefficient directeur de la droite : $k = \dfrac{0{,}45}{4{,}0} = 0{,}11\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

$$t_V = \frac{A_V}{k} = \frac{0{,}16 \times 4{,}0}{0{,}45} = 1{,}4\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

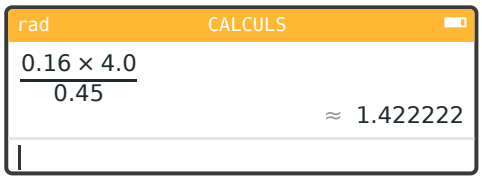
La lecture graphique donne la même valeur.

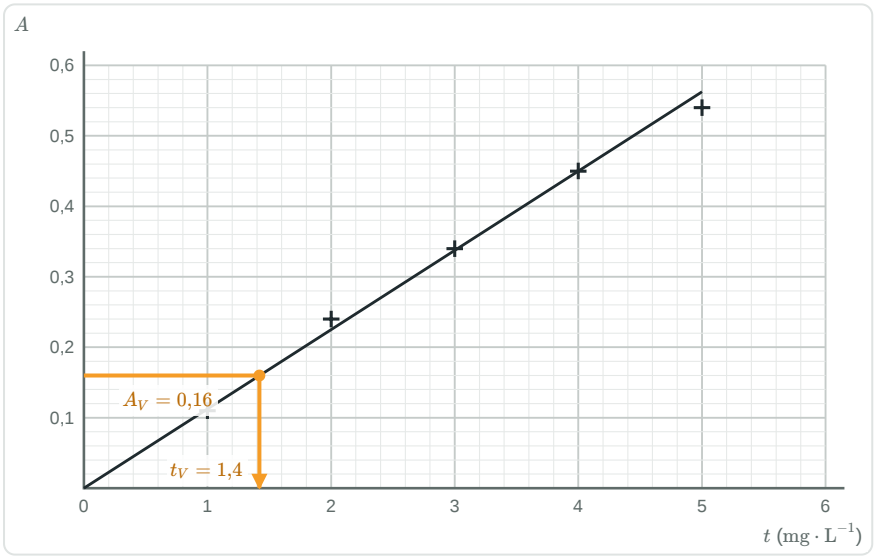
$t_V = 1{,}4\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} < 10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: le vin ne présente pas de risque de casse blanche.

PIÈGE
Oublier de conclure. La question porte sur le risque de casse : il faut comparer la valeur trouvée au seuil de $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pas seulement donner t_V.

COMPRENDRE
L'eau oxygénée a transformé les ions Fe^{2+} du vin en ions Fe^{3+} : la valeur obtenue est la teneur totale en fer, celle qui compte pour la casse.

À LA CALCULATRICE





6 · Droite d'étalonnage du sujet, avec la lecture pour le vin

7 Expliquer pourquoi le mélange réactionnel est placé dans un bain d'eau glacée avant l'instant $t = 0$ et avant titrage.

La température est un facteur cinétique : à basse température, la réaction d'estérification est tellement lente qu'on peut la considérer comme bloquée.

- Avant $t = 0$: la réaction ne démarre pas, la date $t = 0$ correspond bien au début de la transformation.
- Avant le titrage : la réaction est stoppée à la date t_i (trempe), la composition du tube ne change plus pendant le titrage.

Le bain eau-glace bloque la réaction : la quantité d'acide titrée est bien celle présente à la date t_i.

8 Montrer que le mélange réactionnel préparé est équimolaire.

Données utiles acide éthanoïque : $V_{ac} = 115$ mL, $\rho_{ac} = 1{,}05$ g · mL^{-1}, $M_{ac} = 60{,}0$ g · mol^{-1} ; éthanol : $V_{al} = 117$ mL, $\rho_{al} = 0{,}789$ g · mL^{-1}, $M_{al} = 46{,}0$ g · mol^{-1}

Pour un liquide pur : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$.

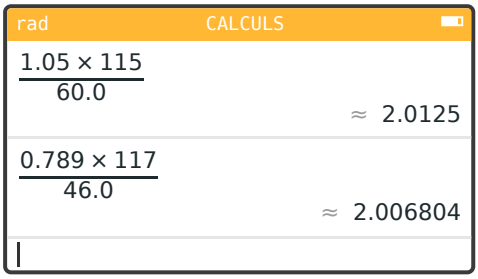
Acide éthanoïque : $n_{ac} = \dfrac{1{,}05 \times 115}{60{,}0} = 2{,}01$ mol.

Éthanol : $n_{al} = \dfrac{0{,}789 \times 117}{46{,}0} = 2{,}01$ mol.

$n_{ac} = n_{al} = 2{,}01$ mol : le mélange est équimolaire.

COMPRENDRE
Avec ρ en g · mL^{-1} et V en mL, la masse sort directement en grammes.

À LA CALCULATRICE



9 Vérifier que la quantité d'acide contenu dans chaque tube à la date $t = 0$ est $n_0 = 17{,}3$ mmol.

Données utiles $n_{ac} = 2{,}01$ mol (Q8) ; volumes mélangés : 115 mL et 117 mL ; volume par tube : $V_{tube} = 2{,}0$ mL

Volume total du mélange (volumes supposés additifs) : $V_{tot} = 115 + 117 = 232$ mL.

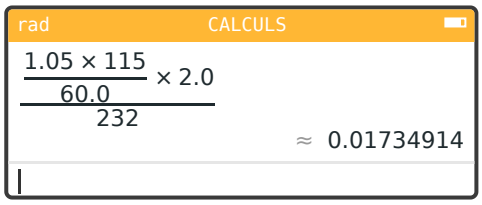
Le mélange est homogène : chaque tube contient la fraction $\dfrac{V_{tube}}{V_{tot}}$ de l'acide introduit.

$$n_0 = n_{ac} \times \frac{V_{tube}}{V_{tot}} = \frac{1{,}05 \times 115}{60{,}0} \times \frac{2{,}0}{232} = 1{,}73 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$n_0 = 17{,}3$ mmol, valeur attendue.

PIÈGE
Diviser par 115 mL au lieu de 232 mL. L'acide est dilué dans tout le mélange : 2,0 mL du mélange ne contiennent pas 2,0 mL d'acide pur.

À LA CALCULATRICE



10 Expliquer le rôle du bleu de thymol.

Le bleu de thymol est un indicateur coloré acido-basique : il change de couleur quand le pH traverse sa zone de virage (de 8,0 à 9,6).

À l'équivalence du titrage, le pH augmente brusquement et traverse cette zone.

Le changement de couleur du bleu de thymol permet de repérer l'équivalence du titrage, donc de mesurer $V_{B,i}$.

COMPRENDRE
À l'équivalence, la solution contient l'ion éthanoate CH_3COO^-, qui est une base : le pH y est supérieur à 7. Un indicateur dont la zone de virage est en milieu basique convient donc.

11 Définir l'équivalence pour la réaction support de titrage (2).

À l'équivalence, l'acide éthanoïque initialement présent dans le tube et les ions hydroxyde versés ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction (2) : ils sont tous les deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
L'équivalence est aussi le moment où le réactif limitant change : avant, c'est l'ion HO^- versé ; après, c'est l'acide éthanoïque, qui a disparu.

12 En déduire que la quantité d'acide restant $n_{ac,i}$ à la date t_i dans un tube « i » est donnée par $n_{ac,i} = C_B\,V_{B,i}$.

D'après l'équation (2), une mole d'acide éthanoïque réagit avec une mole d'ions hydroxyde. À l'équivalence :

$$n_{ac,i} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}$$

Or la quantité d'ions hydroxyde versés à l'équivalence est $n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}} = C_B\,V_{B,i}$.

$n_{ac,i} = C_B\,V_{B,i}$

13 Établir le tableau d'avancement de la transformation modélisée par la réaction (1), faisant apparaître l'état initial ($x = 0$) et l'état final (x_f).

Dans un tube, le mélange est équimolaire : il contient initialement n_0 d'acide et n_0 d'éthanol. Quantités en mol :

État	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	$CH_3COOCH_2CH_3$	H_2O
initial ($x = 0$)	n_0	n_0	0	0
final ($x = x_f$)	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

État final : $n_0 - x_f$ pour chaque réactif, x_f pour chaque produit.

PIÈGE
Écrire $x_{\max}$ à la place de x_f. La double flèche de l'équation (1) indique une transformation non totale : à l'état final il reste de l'acide et de l'éthanol.

14 Montrer que la quantité n_i d'éthanoate d'éthyle présente dans un tube « i » à la date t_i est donnée par $n_i = n_0 - C_B\,V_{B,i}$.

Données utiles $n_{ac,i} = C_B\,V_{B,i}$ (Q12) ; tableau d'avancement (Q13)

À la date t_i, l'avancement vaut x_i. D'après le tableau d'avancement :

- quantité d'ester formé : $n_i = x_i$;
- quantité d'acide restant : $n_{ac,i} = n_0 - x_i$.

Donc $n_i = n_0 - n_{ac,i}$, et comme $n_{ac,i} = C_B\,V_{B,i}$:

$n_i = n_0 - C_B\,V_{B,i}$

15 Donner la valeur de la quantité de matière n_2 manquante dans le tableau.

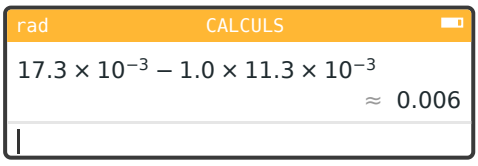
Données utiles $n_0 = 17{,}3 \times 10^{-3}$ mol (Q9) ; $C_B = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{B,2} = 11{,}3$ mL

$$n_2 = n_0 - C_B\,V_{B,2} = 17{,}3 \times 10^{-3} - 1{,}0 \times 11{,}3 \times 10^{-3}$$

$n_2 = 6{,}0 \times 10^{-3}$ mol

MÉTHODE
Contrôler la formule sur une valeur connue du tableau : pour le tube 1, $17{,}3 - 15{,}3 = 2{,}0$ mmol, comme indiqué.

À LA CALCULATRICE



16 Indiquer qualitativement comment évolue la vitesse volumique d'apparition de l'ester au cours du temps.

La vitesse volumique d'apparition de l'ester est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n_i = f(t)$. Cette tangente est de moins en moins inclinée, puis horizontale à partir de 40 min environ.

La vitesse volumique d'apparition de l'ester diminue au cours du temps, jusqu'à s'annuler.

COMPRENDRE
Les réactifs sont consommés, leur concentration diminue : or la concentration des réactifs est un facteur cinétique. La vitesse nulle correspond ici à l'état d'équilibre, pas à la disparition d'un réactif.

17 Déterminer la valeur de la vitesse volumique d'apparition de l'ester à la date $t = 20$ min.

Données utiles volume du mélange dans un tube : $V = 2{,}0$ mL ; tangente à la courbe en $t = 20$ min passant par (10 min ; $8{,}5 \times 10^{-3}$ mol) et (30 min ; $11{,}5 \times 10^{-3}$ mol)

Vitesse volumique d'apparition de l'ester : $v = \dfrac{\mathrm{d}[\text{ester}]}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}$, où V est le volume du mélange dans le tube.

$\dfrac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date $t = 20$ min. On trace cette tangente et on choisit deux points éloignés :

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \frac{11{,}5 \times 10^{-3} - 8{,}5 \times 10^{-3}}{30 - 10} = 1{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v = \frac{1{,}5 \times 10^{-4}}{2{,}0 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{v \approx 7{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

PIÈGE
S'arrêter au coefficient directeur. La vitesse volumique se rapporte au volume du mélange : il faut diviser par $V = 2{,}0 \times 10^{-3}$ L.

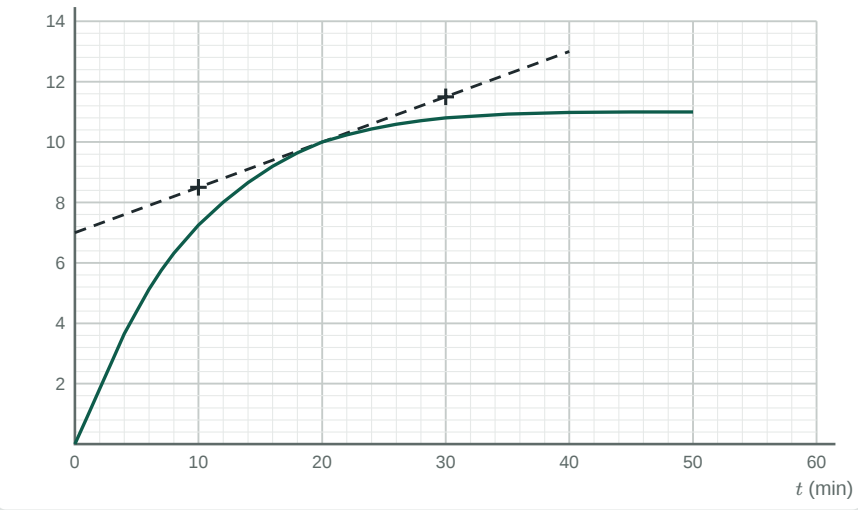
COMPRENDRE
Le tracé d'une tangente est peu précis : toute valeur comprise entre 6×10^{-2} et 9×10^{-2} mol · $\text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ est acceptable si la construction est visible.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{11.5 \times 10^{-3} - 8.5 \times 10^{-3}}{30 - 10} \approx 1.5 \times 10^{-4}$

$\dfrac{1.5 \times 10^{-4}}{2.0 \times 10^{-3}} \approx 0.075$



17 · Annexe : tangente à la courbe à la date 20 min

18 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer par une construction graphique sur la courbe de l'annexe.

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

Ici $n_i = x$. La courbe se stabilise à $n_f = 1{,}1 \times 10^{-2}$ mol, donc on cherche la date pour laquelle

$$n_i = \frac{n_f}{2} = \frac{1{,}1 \times 10^{-2}}{2} = 5{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

On reporte cette valeur sur l'axe des ordonnées, puis on lit l'abscisse du point correspondant de la courbe.

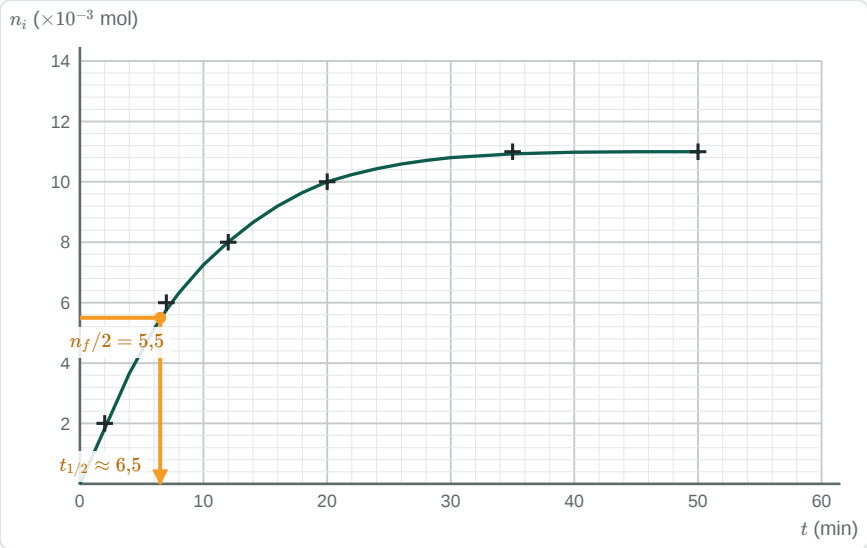
$$\boxed{t_{1/2} \approx 6{,}5\ \text{min}}$$

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée de l'expérience (25 min) ou la moitié de n_0. C'est la quantité finale d'ester, lue sur le palier, que l'on divise par deux.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.1 \times 10^{-2}}{2} \approx 0.0055$



18 · Annexe complétée : lecture du temps de demi-réaction

19 Comparer ce temps de demi-réaction à l'échelle de temps évoquée en introduction pour la production des esters dans le vin. Proposer une explication à l'écart en raisonnant sur les paramètres ayant une incidence sur $t_{1/2}$.

Données utiles $t_{1/2} \approx 6{,}5$ min (Q18) ; dans le vin : plusieurs mois

Un mois représente $30 \times 24 \times 60 \approx 4 \times 10^4$ min. Au laboratoire, $t_{1/2}$ vaut quelques minutes : la synthèse y est plusieurs dizaines de milliers de fois plus rapide que dans le vin.

Deux facteurs cinétiques expliquent cet écart :

- la température : les tubes sont dans l'eau bouillante (environ 100 °C), alors que le vin est conservé à la température d'une cave ;
- la concentration des réactifs : au laboratoire, on mélange les réactifs purs, alors que dans le vin, solution aqueuse, l'acide et l'alcool sont dilués.

$t_{1/2}$ (quelques minutes) est très inférieur à la durée de formation dans le vin (plusieurs mois) : au laboratoire, la température et les concentrations des réactifs sont beaucoup plus élevées.

MÉTHODE

Pour expliquer une différence de durée de réaction, passer en revue les facteurs cinétiques du cours : température, concentration des réactifs, présence d'un catalyseur.

À LA CALCULATRICE

