Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2004, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- A. La synthèse du glucose
- B. La fermentation alcoolique
- C. Contrôle de la teneur en éthanol

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2004/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

SESSION 2004

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE – FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

Une feuille de papier millimétré devra être distribuée avec le sujet

*Les calculatrices sont **autorisées***

* * *

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
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.

* * *

VIGNE ET PRODUITS DÉRIVÉS

Ce problème s'intéresse à quelques étapes de la fabrication du vin.

A – La synthèse du glucose

La vigne synthétise le glucose ($C_6H_{12}O_6$) à partir de dioxyde de carbone et d'eau. Cette transformation n'est pas spontanée entre 10 et $35°C$. Des enzymes sont mis à contribution.

A.1. Ecrire la demi-réaction électronique de réduction de CO_2 gazeux en glucose solide et en eau liquide. La demi-réaction sera donnée pour une mole de glucose.
A.2. Ecrire la demi-réaction électronique de réduction d'une mole de O_2 gazeux en eau liquide.
A.3. Ecrire l'équation de réaction globale de formation d'une mole de glucose solide, à partir de CO_2 gazeux et H_2O liquide.
A.4. Calculer à $298\ K$ l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction précédente.
A.5. Etablir en fonction de la température, dans le domaine $10℃$ à $35℃$, les expressions littérales des enthalpie standard, entropie standard et enthalpie libre standard de réaction.
A.6. Démontrer que la réaction ne peut être spontanée dans le domaine usuel de température $10℃$ à $35℃$.

Données :

Tournez la page S.V.P.

	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$CO_{2(g)}$	$C_6H_{12}O_{6(s)}$	$CH_3CH_2OH_{(l)}$
ΔH_f^0 à $298\,K\,(kJ\times mol^{-1})$		- 285,8	- 393,5	- 1274,0	- 277,0
S_f^0 à $298\,K\,(J\times mol^{-1}\times K^{-1})$	205,1	69,9	213,6	212,1	160,7
C_p indépendant de T entre 10°C et 35°C $(J\times mol^{-1}\times K^{-1})$	29,4	75,3	37,5	305,4	112,0

$R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$

B – La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique est une étape de vinification qui transforme les sucres synthétisés par la vigne en éthanol et dioxyde de carbone. Dans la suite, les études cinétiques sont effectuées à T et V constants.

B.I. Etude de la réaction directe

B.I.1 Ecrire la demi-réaction électronique de réduction d'une mole de glucose solide $C_6H_{12}O_6$ en éthanol CH_3CH_2OH liquide et en eau liquide.

B.I.2 Ecrire la réaction globale de la transformation d'une mole de glucose solide en éthanol liquide et dioxyde de carbone gazeux.

B.I.3 Calculer à 298 K, l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction précédente.

B.I.4 Commenter les valeurs trouvées.

B.II. Etude de la première réaction de transformation

Pour transformer le glucose en éthanol, les enzymes sont indispensables. Les réactions engendrées sont complexes et multiples. Nous nous intéressons tout d'abord à la première réaction $(R1)$ qui met en jeu un enzyme :

$$G + ATP \rightarrow GPh + ADP \qquad (R1)$$ catalysée par l'enzyme E_1

* Les abréviations représentent les composés suivants :
G : glucose
ATP : adénine triphosphate — GPh : glucose phosphate
ADP : adénine diphosphate — E_1 : hexokinase

* Les activités seront assimilées aux concentrations.
La réaction $(R1)$ est en fait constituée de trois étapes :

$$E_1 + G \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E_1G \qquad (R2)$$ équilibre rapide

$$E_1G + ATP \xrightarrow{k_3} GPh + E_1 + ADP \qquad (R3)$$ irréversible lente

$$GPh + E_1 \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} GPhE_1 \qquad (R4)$$ équilibre rapide

où la réaction $(R4)$ traduit l'inhibition de l'enzyme E_1 par le produit de la réaction $(R3)$ GPh.

B.II.1 Etablir le bilan matière sur l'enzyme E_1 en notant f_1 sa concentration initiale. f_1 sera exprimée en fonction de $[E_1G]$, $[G]$, $[GPh]$, K_2, K_4.

K_2 et K_4 sont les constantes d'équilibre, respectivement des réactions $(R2)$ et $(R4)$.

B.II.2 Dans l'hypothèse du quasi-équilibre pour les réactions $(R2)$ et $(R4)$, établir la loi de vitesse v_1 de production de GPh en fonction de k_3, K_2, K_4, $[GPh]$, $[G]$, $[ATP]$, f_1.

Lors d'une campagne expérimentale, la vitesse initiale v_{10} est mesurée dans les conditions suivantes :

$f_1 = [E_1]_0 = 10^{-6} mol \times L^{-1}$ $\quad [ATP]_0 = 5 \times 10^{-2} \times mol \times L^{-1}$ $\quad [ADP]_0 = 0\ mol \times L^{-1}$

On obtient :

$[G]_0$ $(10^{-5} mol \times L^{-1})$	5	10	20	50	50	50
$[GPh]_0$ $(10^{-5} mol \times L^{-1})$	1	1	1	1	5	8
v_{10} $(10^{-5} mol \times L^{-1} \times \min^{-1})$	3,385	5,388	7,652	10,233	8,000	6,875

B.II.3 A partir des quatre premières expériences du tableau, tracer $\frac{1}{v_{10}} = f\left(\frac{1}{[G]_0}\right)$. En déduire les valeurs des constantes a_1 et b_1 telles que $\frac{1}{v_{10}} = a_1 + b_1 \frac{1}{[G]_0}$ en précisant les unités.

B.II.4 Déduire de la valeur de a_1, la valeur et l'unité de la constante de vitesse k_3.

B.II.5 A partir des 3 dernières expériences du tableau, calculer les valeurs de a_2 et b_2 définies par $\frac{1}{v_{10}} = a_2 + b_2 [GPh]_0$ en précisant les unités. En déduire la valeur de K_2 puis celle de K_4.

B.II.6 La valeur de b_1 n'a pas été encore utilisée. A-t-elle une utilité ?

B.III. Etude des deux premières réactions de transformation

Dans le processus complexe de transformation du glucose en éthanol, une réaction $(R5)$ a lieu successivement à la réaction $(R1)$:

$GPh \rightarrow FPh$ $\quad (R5)$ catalysée par l'enzyme E_2

où FPh représente le fructose-phosphate et E_2 la phosphohexoisomérase.

Une campagne d'expériences permet d'étudier simultanément les deux réactions, considérées comme successives.

Dans une solution de glucose sont additionnés les deux enzymes E_1 et E_2 ainsi qu'un excès d'ATP.

Les concentrations des divers constituants sont suivies au cours du temps, et les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tournez la page S.V.P.

Condition initiale : $[ATP]_0 = 10^{-3} mol \times L^{-1}$; $f_1 = [E_1]_0 = 10^{-6} mol.L^{-1}$

Temps (min)	0	2	5	8	9,17	10	12
$[G](10^{-6} mol \times L^{-1})$	4	3,79	3,51	3,24	3,14	3,07	2,91
$[FPh](10^{-6} mol \times L^{-1})$	0	0,049	0,236	0,474	0,572	0,639	0,804

Remarque : Les conditions opératoires ont été choisies (excès d'*ATP*, faible concentration de $[G]$) telles que les inhibitions des enzymes puissent être négligées.

Pour les réactions $(R1)$ et $(R5)$, les lois de vitesse peuvent être ainsi réduites à des cinétiques d'ordre apparent 1 par rapport à *G* et *GPh* respectivement.
On pose : $v_1 = k_1[G]$ et $v_5 = k_5[GPh]$.

B.III.1 En notant g la concentration initiale en glucose et $x - y$ la concentration instantanée de GPh, établir les bilans de matière sur toutes les espèces concernées par les réactions $(R1)$ et $(R5)$.

B.III.2 A partir des lois de vitesse, écrire les équations différentielles permettant de traduire l'évolution de x et de y en fonction du temps.

B.III.3 Montrer que la résolution de ces équations conduit aux solutions suivantes :
$[G] = a \exp(-k_1 t)$; $[GPh] = b \exp(-k_1 t) + c \exp(-k_5 t)$

B.III.4 Expliciter les constantes a, b et c.

B.III.5 A partir des résultats expérimentaux et en remarquant que la concentration de $[GPh]$ passe par un maximum à $t = 9,17 \min$, calculer les constantes k_1 puis k_5.

B.III.6 Démontrer que la valeur de k_1 obtenue à la question B.III.5 est cohérente avec les résultats obtenus à la partie B.II.

C – Contrôle de la teneur en éthanol

On souhaite déterminer le degré alcoolique (d) c'est-à-dire le pourcentage volumique d'alcool dans le vin. Pour cela, on additionne $100mL$ d'un échantillon de vin à une solution contenant de l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré et un excès de $K_2Cr_2O_7$ $(0,1g)$.

C.1. Ecrire la demi-réaction électronique de réduction de l'ion dichromate $(Cr_2O_7^{2-})$.

C.2. Ecrire la réaction qui se produit entre le dichromate de potassium et l'éthanol (CH_3CH_2OH).

C.3. En considérant la réaction comme totale, établir la relation liant le nombre de moles de $Cr_2O_7^{2-}$ après réaction en fonction du nombre initial de moles et du degré alcoolique d. Quelle relation d'inégalité doit exister entre les nombres initiaux de moles de $K_2Cr_2O_7$ et de CH_3CH_2OH ?

C.4. Après réaction complète de l'éthanol, un volume de $0,1L$ d'une solution de iodure de potassium de concentration $1mol.L^{-1}$ est additionné au mélange précédent. Ecrire la réaction qui se produit.

C.5. En considérant la réaction comme totale, établir la relation liant le nombre de moles de I_2 produites en fonction du nombre de moles de $Cr_2O_7^{2-}$ avant cette réaction. Quelle relation d'inégalité doit exister entre les nombres de moles de $Cr_2O_7^{2-}$ et I^- avant cette réaction ?

C.6. Le mélange résultant est titré par potentiométrie, avec une solution de thiosulfate de sodium $(2Na^+, S_2O_3^{2-})$ de concentration $0,1mol.L^{-1}$.

C.6.1 Ecrire la réaction de titrage.

C.6.2 Donner l'allure de la courbe de titrage : potentiel de l'électrode indicatrice en fonction du volume de thiosulfate de sodium versé.

C.6.3 Etablir la relation liant le nombre de moles de $S_2O_3^{2-}$ versées au nombre de moles de I_2 consommées.

C.7. Le dosage final a conduit à verser $11,2mL$ de thiosulfate de sodium pour atteindre l'équivalence.

C.7.1 Calculer le degré alcoolique du vin.

C.7.2 Vérifier que les inégalités établies aux questions **C.3** et **C.5** sont respectées.

Données :

Seules les espèces indiquées dans l'énoncé sont à considérer.

Couple Rédox	CH_3COOH / CH_3CH_2OH	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	I_2 / I^-	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$
$E°(V / ENH)$ à $298K$	0,035	1,333	0,530	0,100

$CH_3COOH + 4e^- + 4H^+$ ¾ ¾® $CH_3CH_2OH + H_2O$

masse atomique (g/mol) H : 1,0 C : 12,0 O : 16,0 K : 39,1 Cr : 52,0

masse volumique de l'éthanol à $25°C$: r = $791kg/m^3$

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Titrages et dosages

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp