

SESSION 2004



MPCH010

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°C à 35°C, 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°C à 35°C.

Données :

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

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

## 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 :



- \* Les abréviations représentent les composés suivants :

$G$  : glucose

$ATP$  : adénine triphosphate

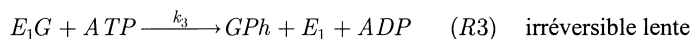
$GPh$  : glucose phosphate

$ADP$  : adénine diphosphate

$E_1$  : hexokinase

- \* Les activités seront assimilées aux concentrations.

La réaction (R1) est en fait constituée de trois étapes :



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  $\phi_1$  sa concentration initiale.  $\phi_1$  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  $k_3$ ,  $K_2$ ,  $K_4$ ,  $[GPh]$ ,  $[G]$ ,  $[ATP]$ ,  $\phi_1$ .

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

$$\phi_1 = [E_1]_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [ATP]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad [ADP]_0 = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On obtient :

$[G]_0$ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	5	10	20	50	50	50
$[GPh]_0$ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1	1	1	1	5	8
$v_{10}$ ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	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  $\alpha_1$  et  $\beta_1$  telles que  $\frac{1}{v_{10}} = \alpha_1 + \beta_1 \frac{1}{[G]_0}$  en précisant les unités.

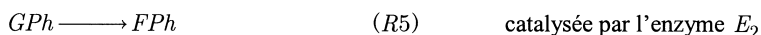
**B.II.4** Déduire de la valeur de  $\alpha_1$ , la valeur et l'unité de la constante de vitesse  $k_3$ .

**B.II.5** A partir des 3 dernières expériences du tableau, calculer les valeurs de  $\alpha_2$  et  $\beta_2$  définies par  $\frac{1}{v_{10}} = \alpha_2 + \beta_2 [GPh]_0$  en précisant les unités. En déduire la valeur de  $K_2$  puis celle de  $K_4$ .

**B.II.6** La valeur de  $\beta_1$  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) :



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 :

Condition initiale :  $[ATP]_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;  $\phi_1 = [E_1]_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Temps (min)	0	2	5	8	9,17	10	12
$[G] (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	4	3,79	3,51	3,24	3,14	3,07	2,91
$[FPh] (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	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 :

$$[G] = a \exp(-k_1 t) \quad ; \quad [GPh] = b \exp(-k_1 t) + c \exp(-k_5 t)$$

**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  $100 \mu\text{L}$  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 ( $Cr_2O_7^{2-}$ ).

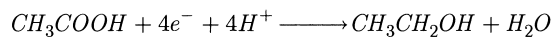
**C.2.** Ecrire la réaction qui se produit entre le dichromate de potassium et l'éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ).

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



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  $25^\circ C$  :  $\rho = 791 kg/m^3$

**Fin de l'énoncé**