

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2011

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL

PREMIÈRE PARTIE

Durée : 6 heures

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Le sujet comporte trois parties : **chimie inorganique** (partie A), **chimie organique** (partie B) et **génie chimique** (partie C). Les candidats doivent rédiger chacune des trois parties (A, B et C), indépendantes les unes des autres, sur trois documents-réponses (un jaune pour la partie A, un bleu pour la partie B et un rose pour la partie C), lesquels seront ensuite insérés dans le cahier-réponses.

Il est souhaitable qu'un futur lauréat du concours général montre sa maîtrise dans les différents domaines de la chimie et du génie chimique. Il lui est donc fortement conseillé d'aborder toutes les parties et le plus grand nombre de questions possibles dans chacune d'elles.

Thème général : Chimie et alimentation

Les transformations chimiques nécessaires à la vie sont dépendantes d'apports en nutriments. Pour l'Homme, une alimentation saine consiste à respecter l'équilibre alimentaire, c'est-à-dire à consommer ni trop ni trop peu de protéines, de fruits, de légumes, de vitamines et d'oligo-éléments.

Dans les pays industrialisés, l'alimentation constitue un enjeu de santé publique, en raison de son influence sur l'espérance de vie.

L'alimentation est également un enjeu majeur du développement durable. Elle est en effet responsable des trois quarts environ de l'empreinte écologique des individus. De nouveaux modes de consommation raisonnée, faisant appel à des produits locaux et de saison, à une consommation plus limitée de viande au profit de protéines végétales, se développent pour minimiser l'impact de l'Homme sur son environnement.

À l'opposé des problèmes de consommation alimentaire des pays industrialisés, il ne faut pas oublier que la faim sévit toujours dans le monde : même si l'insécurité alimentaire recule depuis un demi-siècle (13 % des habitants de la planète sont sous-alimentés contre 37 % au début des années 1970), la sous-nutrition concerne encore 854 millions de personnes sur notre planète.

La chimie doit prendre toute sa place dans cet effort de production et de préservation de ressources alimentaires suffisamment abondantes et saines pour nourrir l'humanité et contribuer à donner du plaisir à bien manger.

Ce sujet est constitué de trois parties :

- **Partie A Chimie inorganique** : Le rôle de l'alimentation lors de l'effort sportif.
- **Partie B Chimie organique** : Les additifs et arômes alimentaires.
- **Partie C Génie chimique** : De l'amidon au lactate d'éthyle.

PARTIE A CHIMIE INORGANIQUE

LE RÔLE DE L'ALIMENTATION LORS DE L'EFFORT SPORTIF

Données à 298 K :

pK_A de différents couples acido-basiques :

$pK_{A1} (H_2O, CO_2/HCO_3^-) = 6,4$	$pK_{A2} (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$	
Acide phosphorique (H_3PO_4) :	$pK_{A1} = 2,1$	$pK_{A2} = 7,2$ $pK_{A3} = 12,4$
Acide citrique, noté AH_3 :	$pK_{A1} = 3,1$	$pK_{A2} = 4,8$ $pK_{A3} = 6,4$

Zone de virage du vert de bromocrésol : $HInd$ (jaune)/ Ind^- (bleu) : 3,8 - 5,4

Couples d'oxydo-réduction :

$I_3^-(aq)/I^-(aq)$	$Cu^{2+}(aq)/Cu_2O(s)$	$C_6H_{11}O_7^-(aq)/C_6H_{12}O_6(aq)$ ion gluconate / glucose	$Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$	$MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$
---------------------	------------------------	--	---------------------------	---------------------------

Extrait du tableau périodique :

Élément	Hydrogène	Carbone	Oxygène	Phosphore	Sodium	Chlore	Cuivre
Symbole	H	C	O	P	Na	Cl	Cu
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	1,0	12,0	16,0	-	23,0	35,5	63,5
Numéro atomique	-	-	-	15	11	-	-

Capacité thermique du calorimètre ou valeur en eau : $\mu = 150 J \cdot ^\circ C^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $C_{eau} = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$

Le sujet comporte de nombreuses questions pouvant être traitées indépendamment les unes des autres.

Première partie : l'alimentation, source d'énergie avant l'effort

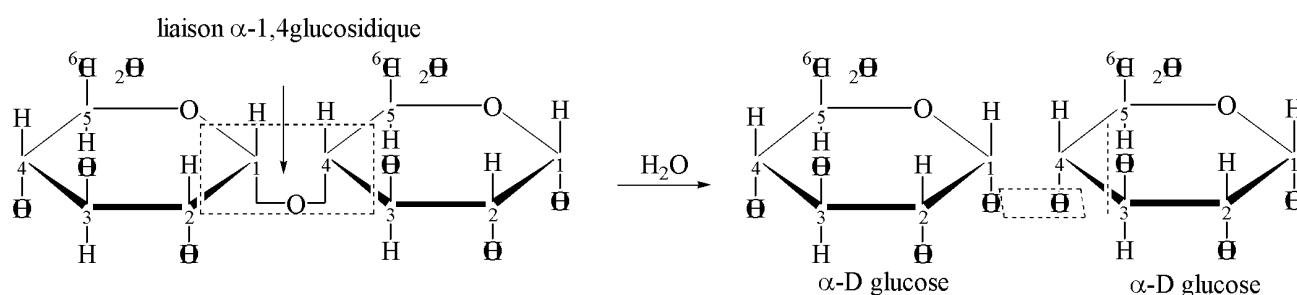
Avant de pratiquer un effort sportif, il est indispensable de préparer l'organisme en l'hydratant suffisamment et en lui apportant les nutriments essentiels, en particulier sous forme de sucres lents, de sucres rapides, de vitamines et d'oligo-éléments.

Pour éviter que le processus de digestion n'entre en compétition avec les activités respiratoire et musculaire, nous proposons d'analyser l'effet de l'apport nutritionnel d'une collation légère constituée de pain et d'une orange, consommée une heure avant la pratique de l'activité.

1. Analyse du pain

Le pain apporte des protéines (< 10 %), des lipides (< 2 %), des sels minéraux et des vitamines mais surtout des glucides sous la forme d'amidon. Lors de la digestion, l'amidon est hydrolysé, en milieu acide, sous l'action d'enzymes : l'amylase qui le transforme en maltose puis la maltase qui le transforme en glucose, directement assimilable par l'organisme.

Le maltose, qui est un produit intermédiaire de l'hydrolyse de l'amidon, est constitué de deux molécules de glucose reliées par une **liaison α -1,4 glucosidique**.



L'hydrolyse de l'amidon en glucose peut être également réalisée au laboratoire, en se plaçant en milieu fortement acide.

Mode opératoire : 1,0 g de poudre d'amidon est dissous dans 100 mL d'eau. L'ensemble est porté à ébullition pendant 2 min : on obtient ainsi une solution d'empois d'amidon.

* On introduit dans un tube à essai 5 mL de la solution d'empois d'amidon et 0,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol.L⁻¹. (*solution (1)*)

* On introduit de même dans un autre tube 5 mL de la solution d'empois d'amidon avec un comprimé constitué d' α -amylase. (*solution (2)*)

* On introduit enfin dans un 3^{ème} tube 5 mL de la solution d'empois d'amidon et 0,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol.L⁻¹ à laquelle on ajoute une solution de diode dans l'iodure de potassium. (*solution (3)*)

Ces trois tubes sont chauffés pendant 30 min au bain-marie.

On réalise une CCM sur gel de silice des solutions (1), (2), d'une solution de glucose et d'une solution de maltose en utilisant comme éluant un mélange de butan-2-one, d'acide éthanoïque et de méthanol (60 % / 20 % / 20 % respectivement). On révèle les taches à l'aide d'un mélange extemporané (c'est à dire réalisé au moment de l'emploi par l'utilisateur) à volume égal d'une solution de permanganate de potassium (KMnO₄) à 2 % et d'une solution de carbonate de sodium (Na₂CO₃) à 4 %.

1.1. Comme tenu des informations données précédemment quelle(s) molécule(s) doit-on trouver

- dans la solution (1) ?
- dans la solution (2) ?

Justifier les réponses.

1.2. L' α -amylase est une enzyme. Quel est son rôle dans le processus mis en jeu ?

1.3. Dans la solution (3), quelles sont la nature et la couleur du produit qui se forme lors de la réaction entre l'amidon et la solution de diiode dans l'iodure de potassium ?

1.4. Pour quelle raison ajoute-t-on des ions iodure dans la préparation de la solution aqueuse de diiode ?

1.5. Justifier l'appellation de « sucre lent » donnée à l'amidon.

2. Dosage du glucose apporté par le jus d'une orange

Le jus d'orange présente l'avantage d'apporter des sucres : du saccharose, du fructose, du glucose mais également de la vitamine C. La collation est constituée d'un verre de jus d'orange d'un volume égal à 20,0 mL.

2.1. Dosage de la vitamine C par iodométrie

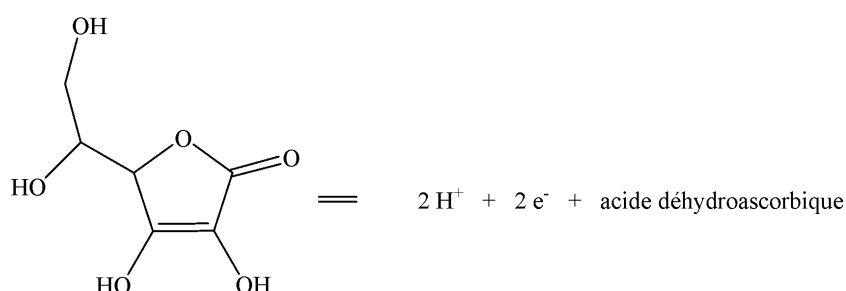
La vitamine C permet, en particulier, l'élimination des radicaux libres produits lors de l'effort et responsables de souffrances physiologiques : courbatures, blessures musculaires, vieillissement prématuré...

Mode opératoire : une prise d'essai $E_1 = 20,0$ mL de jus d'orange, de concentration molaire C_1 à déterminer, placée dans un erlenmeyer, est dosée par une solution aqueuse de diiode dans un excès d'iodure de potassium. La concentration molaire du diiode est $C_2 = 5,00 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. L'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_2 = 14,2$ mL.

2.1.1. Proposer un indicateur de fin de réaction pour cette réaction de dosage.

2.1.2. Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction correspondant au couple I_3^-/I^- .

On indique que la demi-équation d'oxydo-réduction pour la vitamine C (ou acide ascorbique) est la suivante :



2.1.3. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.1.4. Donner l'expression littérale de C_1 en fonction de E_1 , C_2 et V_2 . Faire l'application numérique.

2.2. Dosage du glucose

Dans cette partie, le glucose est dosé par la méthode de Bertrand. La réaction étudiée n'est pas quantitative ; elle permet de doser le glucose pour une température et un temps de réaction connus. Toutefois, des tables expérimentales (dites tables de « Bertrand »), permettent de connaître la quantité de glucose présente dans l'échantillon. Les tables ne sont utilisables que pour des concentrations comprises entre 0,50 et 4,5 g.L⁻¹. Le jus d'orange apportant une quantité trop importante de glucose, il est nécessaire de le diluer cinq fois.

Mode opératoire : Une prise d'essai $E = 20,00$ mL de la solution diluée de jus d'orange est portée à ébullition pendant 3,0 min avec un excès d'une solution de liqueur de Fehling. La liqueur de Fehling est constituée de sulfate de cuivre (II) et de tartrate double de sodium et de potassium en milieu fortement basique. Il se forme un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre(I), $\text{Cu}_2\text{O(s)}$, qui est filtré sur filtre de Goosch.

Afin de déterminer plus précisément la quantité d'oxyde de cuivre(I) formé, on le dissout dans un faible excès d'une solution contenant des ions fer(III), Fe^{3+} . La solution prend une couleur verte.

Les ions fer(II) formés, Fe^{2+} , sont ensuite dosés par une solution aqueuse de permanganate de potassium, de concentration molaire $C = 2,004 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_E = 11,60$ mL.

2.2.1. a) Sachant que le glucose s'oxyde en ion gluconate, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$, écrire la demi-équation électronique correspondant à ce couple en milieu basique.

b) Les ions Cu^{2+} se réduisent en oxyde de cuivre(I). Ecrire la demi-équation électronique correspondant à ce couple en milieu basique.

c) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction du glucose avec la liqueur de Fehling en milieu basique.

2.2.2. a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre l'oxyde de cuivre(I) et les ions fer(III). Cette transformation a lieu en milieu acide.

b) Donner la relation à l'équivalence entre les quantités de matière $n_{\text{Fe}^{2+}}$ et $n_{\text{Cu}_2\text{O}}$.

2.2.3. a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction des ions permanganate avec les ions fer(II) en milieu acide.

b) Donner l'expression littérale de la quantité de matière $n_{\text{Fe}^{2+}}$ en fonction de C et de V_E .

c) Donner la relation donnant n_{Cu^+} en fonction de $n_{\text{Cu}_2\text{O}}$.

d) Donner l'expression littérale de la masse d'élément cuivre dans l'oxyde de cuivre, m_{Cu} en fonction de C , V_E et M_{Cu} . Faire l'application numérique.

e) Déterminer, à l'aide des tables de Bertrand, rapportées en **ANNEXE 1**, la masse de glucose, en mg, dans la prise d'essai puis dans le verre de jus d'orange.

Deuxième partie : utilisation du glucose par les cellules lors de l'effort

Les muscles du squelette sont attachés aux os par des tendons et permettent les mouvements. Ils sont constitués d'un ensemble complexe de cellules musculaires comprenant une membrane, un cytoplasme et des organites dont les mitochondries, véritables centrales d'énergie de la cellule. Ils contiennent en plus des organites contractiles, les myofibrilles qui

sont de longues chaines de protéines (myosine et actine) dont la conformation est sensible à la fixation d'adénosine triphosphate (ATP) en présence d'ions calcium Ca^{2+} .

Les molécules d'ATP hydrolysées doivent être régénérées pour permettre la poursuite de l'activité musculaire. Deux voies sont alors possibles :

- les voies métaboliques rapides ;
- les voies métaboliques lentes.

Nous proposons d'étudier les différentes réactions chimiques mises en jeu lors de ces deux processus.

1. Régénération de l'ATP par voies métabolique rapides

1.1. Utilisation de l'enzyme : la myokinase

L'adénosine diphosphate (ADP) peut se transformer, en présence de myokinase, en milieu aqueux (pH = 7), en adénosine monophosphate (AMP) et adénosine triphosphate (ATP) suivant la réaction exothermique suivante, notée réaction (1) :



On étudie, à 298 K, l'évolution de 1,0 mol d'ADP(aq) en présence de myokinase. A l'équilibre, il reste 0,10 mol d'ADP(aq) qui ne s'est pas transformé en ATP(aq) et AMP(aq).

1.1.1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre $K_1^\circ(T)$ en fonction des concentration molaires $[\text{ADP(aq)}]$, $[\text{ATP(aq)}]$ et $[\text{AMP(aq)}]$.

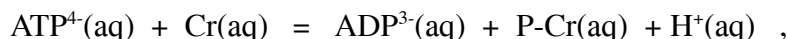
1.1.2. Calculer $K_1^\circ(T)$. Conclure sur la position de cet équilibre.

1.1.3. Expliquer qualitativement l'influence d'une augmentation de la température à pression et à volume constants sur la position de l'équilibre précédent en justifiant la réponse.

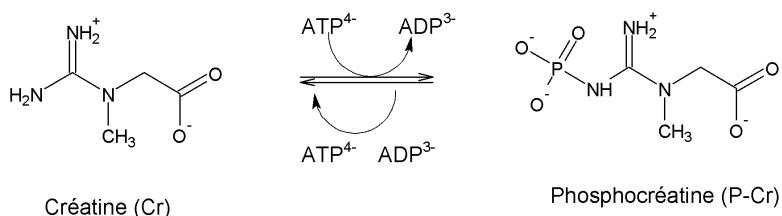
1.1.4. Expliquer qualitativement l'influence de la consommation d'ATP(aq) sur la position de l'équilibre précédent en justifiant la réponse.

1.2. Utilisation de la phosphocréatine

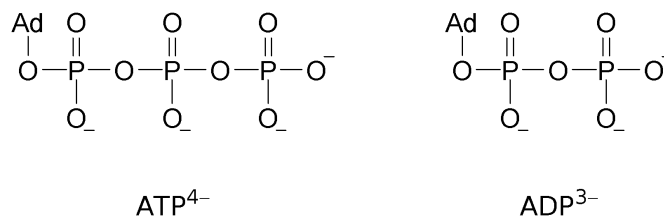
La phosphocréatine (P-Cr) provient de la dégradation des protéines (catabolisme). Elle est essentiellement localisée dans les muscles où elle joue le rôle de composé « riche en énergie ». Son rôle est de produire de l'ATP. Une des étapes de la biosynthèse de la phosphocréatine, catalysée par une enzyme, la créatine kinase, est la suivante, notée réaction (2) :



étape que l'on peut schématiser comme suit :



On donne les formules des molécules d'ATP⁴⁻ et d'ADP³⁻ où Ad représente le groupe adénosyl, non détaillé ici :



On se place dans les conditions standard biologiques pour lesquelles $\text{pH} = 7$. On note $K'^{\circ}_2(T)$, la constante d'équilibre réduite de la réaction (2), dans laquelle ne figure pas la concentration en ions hydrogène.

Le rapport $[\text{P-Cr}]/[\text{Cr}]$ est égal à 0,10 et la constante d'équilibre est $K'^{\circ}_2(T) = 4,8 \times 10^{-2}$.

1.2.1. Donner l'expression littérale de $K'^{\circ}_2(T)$ en fonction des concentrations molaires des espèces de l'équilibre (2).

Lorsque le muscle est au repos, les concentrations en ATP⁴⁻ et ADP³⁻ sont respectivement égales à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2.2. Le système est-il à l'équilibre ? Si non, dans quel sens évolue le système ? Commenter la réponse.

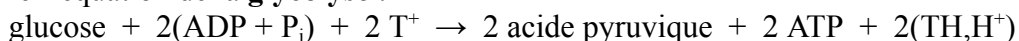
Au cours d'un effort musculaire intense, les concentrations molaires en ATP⁴⁻ et ADP³⁻ deviennent respectivement égales à $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2.3. Le système est-il à l'équilibre ? Si non, dans quel sens évolue le système ? Conclure.

2. Régénération de l'ATP par voie métabolique lentes

Après franchissement de la barrière intestinale, le glucose apporté par les aliments est transporté par le sang puis assimilé par les cellules dans lesquelles il se transforme en acide pyruvique : c'est la réaction de glycolyse. Lors de la respiration cellulaire, l'acide pyruvique s'oxyde totalement (cycle de Krebs). Si le dioxygène fait défaut, une partie de l'acide pyruvique se transforme en acide lactique, responsable des crampes. Nous limiterons l'étude aux phénomènes respiratoires des cellules.

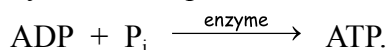
On donne l'équation de la **glycolyse** :



P_i est le « phosphate inorganique », espèce issue de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Chaque molécule de glucose libère deux atomes d'hydrogène, qui s'associent à des « transporteurs » notés T^+ pour former des ions (TH, H^+) . L'entretien de la glycolyse nécessite la régénération des transporteurs au cours de la respiration : les ions (TH, H^+) réagissent avec le dioxygène pour redonner les ions T^+ .

Le **cycle de Krebs** permet l'oxydation complète de l'acide pyruvique et la phosphorylation de l'ADP en ATP :



2.1. Expliquer pourquoi les transporteurs sont réduits au cours de la glycolyse en écrivant la demi-équation électronique pour le couple $\text{T}^+ / (\text{TH}, \text{H}^+)$.

2.2. Au cours du cycle de Krebs, l'acide pyruvique, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ s'oxyde en dioxyde de carbone. Ecrire la demi-équation électronique pour ce couple, en milieu acide.

2.3. Sachant que le couple du dioxygène est O_2/H_2O , écrire l'équation de la réaction du dioxygène avec les transporteurs réduits.

2.4. Dédurre de ces étapes les produits formés lors de l'oxydation du glucose.

2.5. a) Sachant que le pH vaut 8,5 lors de la réaction de phosphorylation, donner la forme prédominante de « P_i » connaissant les différents pK_A de l'acide phosphorique.

b) Donner la représentation de Lewis de « P_i » et sa géométrie en justifiant la réponse.

c) L'élément phosphore est dit hypervalent dans cette molécule. Expliquer.

Troisième partie : restitution des réserves après l'effort

Le sportif perd de l'eau par la transpiration, afin d'abaisser la température de son corps. Il est donc nécessaire de boire avant l'effort pour constituer des réserves et surtout après l'effort pour se réhydrater : une forte déshydratation provoque des désordres physiologiques graves affectant de nombreux organes.

Pour pallier les pertes énergétiques et hydriques, de nombreuses boissons isotoniques ont été mises sur le marché. Néanmoins les médecins nutritionnistes les jugent, pour la plupart, trop sucrées : 70 à 80 g/L de sucres rapides au lieu des 50 g/L recommandés après un effort long et soutenu. Il est préférable de choisir des aliments simples afin de reconstituer rapidement ses réserves en eau, en minéraux et en sucres rapides. On se propose d'analyser dans cette partie les effets de l'apport nutritionnel d'une collation prise par un sportif juste après un effort d'endurance de 45 min.

1. Réhydratation avec une eau fortement minéralisée

Les eaux minérales contiennent souvent plus d'ions que la plupart des eaux de ville. Les médecins nutritionnistes prescrivent souvent des eaux « pétillantes » pour leur forte teneur en ions hydrogénocarbonate et en ions sodium. L'étiquette de l'une d'entre elles indique une composition moyenne de 4368 mg.L⁻¹ en ions hydrogénocarbonate et de 1708 mg.L⁻¹ en ions sodium.

1.1. Dosage des ions hydrogénocarbonate par colorimétrie

Cette eau minérale est une eau naturellement gazeuse : elle contient du dioxyde de carbone. Afin de pouvoir doser uniquement les ions hydrogénocarbonate, il est nécessaire de décarboniquer la prise d'essai en déplaçant l'équilibre (1) suivant : $CO_2(aq) = CO_2(g)$

Mode opératoire : l'eau minérale est chauffée à reflux quelques minutes afin d'éliminer tout le dioxyde de carbone dissous sans perte de solvant. On procède au dosage colorimétrique d'une prise d'essai $E = 10,00$ mL d'eau décarboniquée par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration molaire $C_A = 5,000 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'indicateur coloré est le vert de bromocrésol.

Le changement de couleur se produit pour un volume d'acide versé $V_E = 14,30$ mL.

1.1.1. a) La constante de l'équilibre précédent, appelée constante de Henry, est une fonction croissante de la température. Donner son expression en fonction de la pression partielle en

$CO_2(g)$, P_{CO_2} , et de la concentration molaire en $CO_2(aq)$, $[CO_2(aq)]$.

b) Expliquer le rôle de la température sur le déplacement de l'équilibre (1).

1.1.2. A l'aide des données, représenter le diagramme des espèces majoritaires pour les couples de l'ion hydrogénocarbonate.

1.1.3 a) Donner l'équation de la réaction support du dosage.

b) Quelle est l'espèce prédominante à l'équivalence ? Commenter le choix de l'indicateur coloré.

c) Donner la relation à l'équivalence entre V_E , C_A , E et C , où C est la concentration molaire en ion hydrogénocarbonate dans l'eau minérale. Calculer C .

d) Déterminer la concentration massique en ion hydrogénocarbonate en mg.L^{-1} . Comparer le résultat obtenu à celui figurant sur l'étiquette.

1.2. Dosage des ions sodium par spectroscopie d'émission de flamme

L'ion sodium est l'élément prépondérant dans le milieu extracellulaire (sang, lymphe...). Il possède un fort pouvoir osmotique (entrées et sorties d'eau des cellules) qui conditionne le degré hydrique de l'organisme. Il joue également un rôle dans le contrôle de l'influx nerveux et de la régulation de la pression artérielle.

La spectroscopie atomique par émission de flamme permet de doser certains éléments présents en faible proportion dans un échantillon. La prise d'essai est portée à une température voisine de 2000 à 3000 °C selon les éléments à doser, à l'aide de la flamme d'un brûleur air-acétylène ou acétylène–protoxyde d'azote. La flamme contient alors aussi des ions inorganiques sous forme de gaz à l'état excité. Les ions sodium se dés excitent ensuite en émettant un spectre de radiations caractéristique de l'élément. Le flux de lumière émise est alors mesuré pour une longueur d'onde spécifiquement choisie. Il est proportionnel à la concentration en ion (ici le sodium).

On cherche à tracer une courbe d'étalonnage pour analyser un échantillon de l'eau minérale précédente.

1.2.1. Donner la configuration électronique de l'élément sodium.

1.2.2. Une solution étalon en ions sodium est préparée par dissolution de **0,325 g** de chlorure de sodium pur et anhydre dans une fiole jaugée de 1,00 L. Calculer la concentration molaire de la solution étalon en mol.L^{-1} .

1.2.3. La gamme d'étalonnage comporte 5 solutions préparées dans des fioles jaugées de 50 mL. Compléter le tableau suivant en expliquant précisément l'un des calculs.

Concentrations	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$[\text{Na}^+] / \text{mmol.L}^{-1}$	0,560	1,12	1,68	2,24	2,80
Solution étalon : V / mL					
Réponse : A	34	66	99	130	162

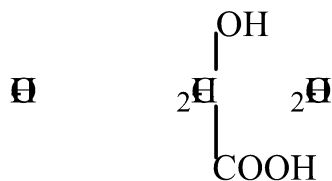
1.2.4. Tracer la droite d'étalonnage : $A = f(C_i)$ sur **papier millimétré À RENDRE AVEC LA COPIE**.

1.2.5. L'eau minérale est diluée au 1/50. La prise d'essai est analysée par spectroscopie de flamme, la réponse obtenue est $A = 87$. En déduire la concentration molaire en ions sodium en mol.L^{-1} dans la solution diluée puis dans l'eau minérale. Calculer la concentration massique en ions sodium en mg.L^{-1} . Comparer le résultat obtenu à celui figurant sur l'étiquette.

2. Dosage de l'acidité d'un jus de citron

Il est souvent indiqué d'ajouter, dans l'eau minérale, le jus d'un citron pressé. Il se produit alors une effervescence. Le citron présente une forte teneur en vitamine C mais son acidité a surtout l'avantage de désaltérer le sportif. La molécule responsable est l'acide citrique.

Il s'agit d'un triacide dont la formule semi-développée est représentée ci-dessous :



2.1. Identifier les fonctions organiques responsables de l'acidité du jus de citron.

Mode opératoire : on prélève un volume $V = 8,00 \text{ mL}$ de jus de citron filtré sur coton, que l'on dilue dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$. Un volume $V_A = 10,00 \text{ mL}$ de la solution diluée est ensuite dosé par pH-métrie par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe obtenue figure en **ANNEXE 2**.

2.2. Donner la raison pour laquelle les trois acidités sont dosées simultanément.

2.3. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.4. Déterminer graphiquement le volume V_E à l'équivalence. La courbe est **A RENDRE AVEC LA COPIE**.

2.5. Donner la relation entre C_A , concentration molaire de la solution diluée de jus de citron, V_A , V_E (volume de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence) et C_B . Faire l'application numérique.

2.6. En déduire la valeur numérique de la concentration molaire du jus de citron, C_o .

2.7. Donner le nom des électrodes utilisées pour le dosage en précisant leur rôle.

2.8. Écrire la réaction se produisant entre le jus de citron et l'eau minérale et justifier l'apparition d'une effervescence.

3. Détermination du contenu énergétique d'un fruit sec

Le glucose est stocké dans le foie sous forme de glycogène. L'activité musculaire ayant fortement puisé dans les réserves de glycogène, il est conseillé de manger des fruits secs pour restituer rapidement des glucides à l'organisme. La collation contient quatre abricots secs de même masse. On souhaite déterminer par calorimétrie l'apport énergétique de cet aliment.

Mode opératoire : On place dans un calorimètre parfaitement adiabatique une masse d'eau, $m_1 = 500 \text{ g}$ à la température $\theta_i = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Un abricot sec, de masse $m = 10 \text{ g}$ est suspendu au bout d'une tige métallique, enflammé, puis placé rapidement dans le calorimètre (de valeur en eau égale à μ).

Après combustion complète, la température de l'eau atteint la valeur $\theta_f = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1. Donner l'expression littérale de la quantité de chaleur reçue par l'eau et le calorimètre, Q_1 , en fonction de μ , C_{eau} , m_1 , θ_i et θ_f .

3.2. Que signifie le mot « adiabatique » ?

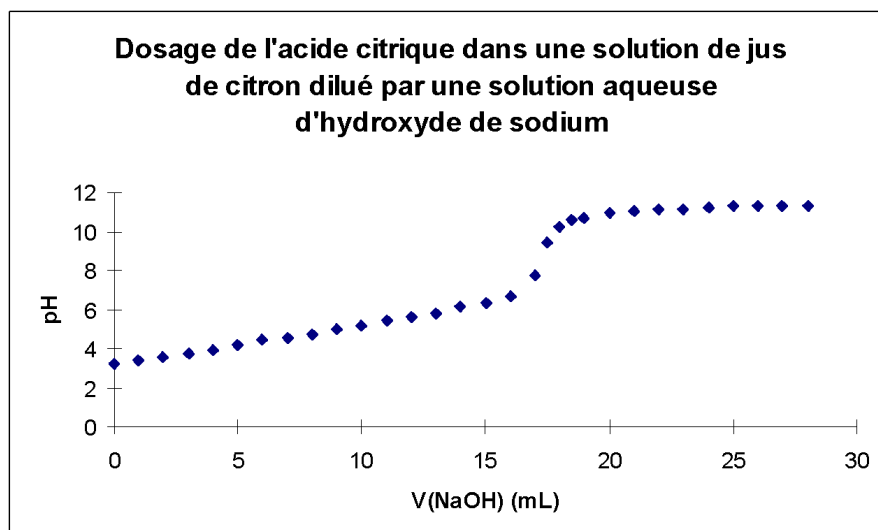
3.3. En déduire l'expression littérale de la quantité de chaleur libérée par la combustion d'un abricot sec, Q_2 , en fonction de Q_1 .

3.4. Calculer l'apport énergétique en kJ des quatre abricots secs de la collation.

**ANNEXE 1 : Tables de Bertrand donnant la correspondance
entre la masse de cuivre et la masse de glucose**

Cuivre en mg	Glucose en mg	Cuivre en mg	Glucose en mg	Cuivre en mg	Glucose en mg
20,4	10	79,3	41	131,4	71
22,4	11	81,1	42	133,1	72
24,3	12	82,9	43	134,7	73
26,3	13	84,7	44	136,3	74
28,3	14	86,4	45	137,9	75
30,2	15	88,2	46	139,6	76
32,2	16	90,0	47	141,2	77
34,2	17	91,8	48	142,8	78
36,2	18	93,6	49	144,5	79
38,1	19	95,4	50	146,1	80
40,1	20	97,1	51	147,7	81
42,0	21	98,9	52	149,3	82
43,9	22	100,6	53	150,9	83
45,8	23	102,3	54	152,5	84
47,7	24	104,1	55	154,0	85
49,6	25	105,8	56	155,6	86
51,5	26	107,6	57	157,2	87
53,4	27	109,3	58	158,8	88
55,3	28	111,1	59	160,4	89
57,2	29	112,8	60	162,0	90
59,1	30	114,5	61	163,6	91
60,9	31	116,2	62	165,2	92
62,8	32	117,9	63	166,7	93
64,6	33	119,6	64	168,3	94
66,5	34	121,3	65	169,9	95
68,3	35	123,0	66	171,5	96
70,1	36	124,7	67	173,1	97
72,0	37	126,4	68	174,6	98
73,8	38	128,1	69	176,2	99
75,7	39	129,8	70	177,8	100
77,5	40				

ANNEXE 2



PARTIE B
CHIMIE ORGANIQUE

LES ADDITIFS ET ARÔMES ALIMENTAIRES

Les additifs alimentaires sont des produits ajoutés aux aliments dans le but d'en améliorer la conservation, la couleur, le goût, l'aspect... Quand un additif alimentaire est autorisé au niveau européen, celui-ci bénéficie d'un code du type **Exyz**.

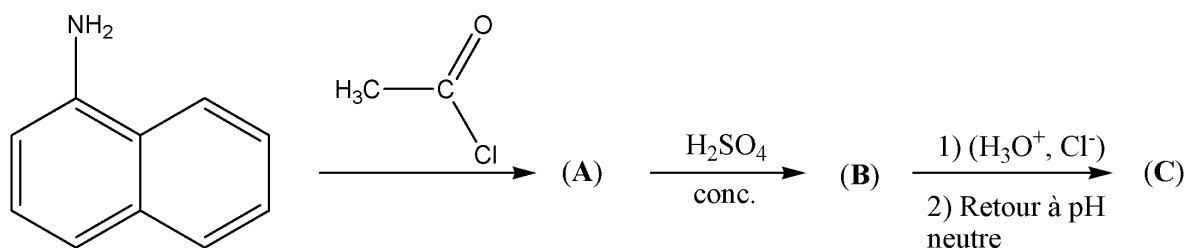
Les arômes, qui ne sont pas considérés comme des additifs, sont également rencontrés dans les aliments sous forme d'arômes naturels ou artificiels. Ils sont responsables du goût et de l'odeur des fruits, des légumes, des viandes, des poissons.... L'industrie agro-alimentaire utilise souvent des arômes industriels pour reproduire ou renforcer les goûts et les odeurs des aliments.

1. Les colorants alimentaires

Les colorants alimentaires ajoutent artificiellement de la couleur aux aliments, pour les rendre en principe plus appétissants.

L'azorubine (E122) est un colorant rouge utilisé dans les pâtisseries industrielles et dans le sirop de grenadine. Une de ses synthèses possibles nécessite l'utilisation de deux molécules (C) et (E) dont le schéma de préparation est rapporté ci-dessous :

Préparation de (C) :



1.1. Identifier les formules semi-développées des molécules (A), (B) et (C).

1.2. Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu dans le milieu réactionnel lors de la synthèse de (A).

Afin de faciliter cette réaction, on ajoute de la pyridine au milieu réactionnel. Donner deux raisons à cette pratique.

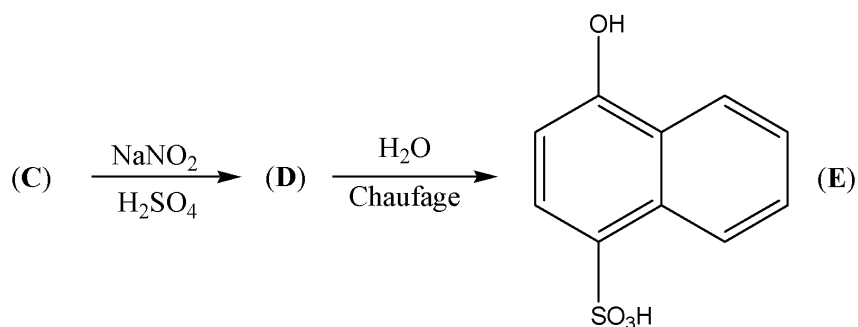
1.3. Indiquer le nom du réactif H₃C—CO—Cl en nomenclature systématique (IUPAC).

1.4. Justifier l'orientation de la réaction lors de la transformation (A) → (B).

1.5. Expliquer l'intérêt de synthétiser (A) afin de former (C).

Préparation de (E)

La molécule (E) est préparée à partir de la molécule (C) :



1.6. Indiquer la formule semi-développée de (D).

1.7. La molécule (D) est synthétisée à basse température. Que se passerait-il si le contrôle de température n'était pas respecté ?

Préparation de l'azorubine

1.8. (C) est traité par du nitrite de sodium NaNO_2 en milieu acide. Après réaction à basse température, (E) est introduit dans le milieu réactionnel. L'azorubine est ainsi obtenue. Donner sa formule semi-développée.

1.9. Indiquer le nom de la réaction qui permet d'obtenir l'azorubine à partir de (C) et (D).

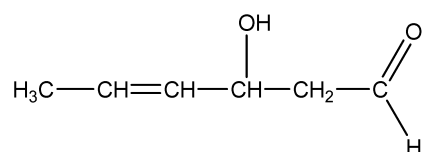
1.10. Expliquer pourquoi la structure de l'azorubine permet de prévoir qu'il s'agit d'une espèce colorée.

2. Les conservateurs

Les agents conservateurs sont des substances dont l'effet direct est de retarder ou empêcher les modifications microbiologiques indésirables ou nocives dans les denrées alimentaires, en particulier leur altération.

L'acide sorbique (E200) est un additif utilisé comme antifongique pour la conservation des fruits et légumes. On le retrouve donc dans les denrées alimentaires à base de fruits et légumes (yaourts, cidre,...) mais aussi dans les mayonnaises et margarines allégées.

Le but-2-énal réagit avec l'éthanal en milieu basique (NaOH) pour donner (A) dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



Par chauffage, (A) se déshydrate pour donner (B). Après oxydation par du dichromate de potassium en milieu acide, (B) donne l'acide sorbique.

2.1. Donner les formules semi-développées du but-2-éanal et de l'éthanal.

2.2. Indiquer les formules semi-développées de (B) et de l'acide sorbique.

2.3. Indiquer le nom de la réaction de formation de (A). Indiquer la formule semi-développée du carbanion qui se forme intermédiairement dans le milieu réactionnel lors de cette synthèse.

2.4. Représenter la molécule d'acide sorbique sachant que la stéréochimie est (E, E). Justifier la réponse.

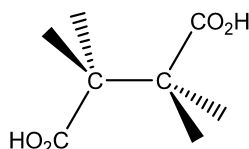
3. Les anti-oxydants

Les antioxydants sont des molécules qui protègent les aliments contre les réactions d'oxydation qui accélèrent le vieillissement. Il peut s'agir d'altérations dues à la présence de l'oxygène de l'air, de la lumière, de traces de métaux ou de certaines enzymes.

L'acide (+) tartrique (E334) est un antioxydant.

En nomenclature systématique, son nom est l'acide (2R, 3R)-2,3-dihydroxybutanedioïque.

3.1. Dessiner l'acide (+) tartrique en représentation de Cram puis en représentation de Fischer à partir du modèle suivant :



3.2. Donner la représentation de Cram de tous les stéréoisomères de configuration de l'acide tartrique. Indiquer, sans justification, la configuration de tous les atomes de carbone asymétriques. Justifier le nombre de stéréoisomères obtenus.

3.3. Parmi les isomères représentés en 3.2. indiquer celui qui est nommé l'acide (-) tartrique. Justifier.

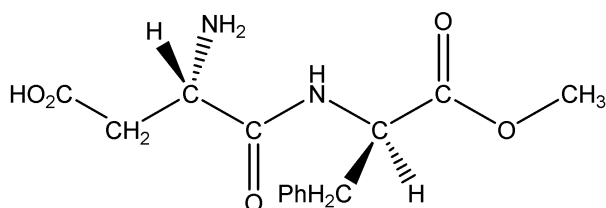
4. Les édulcorants

Un édulcorant est une substance qui donne une saveur douce aux aliments.

Les deux édulcorants de synthèse les plus connus sont l'aspartame (E951) et l'acésulfame de potassium (E950).

4.1. L'aspartame

La représentation de Cram de l'aspartame (E951) est la suivante (avec Ph : groupe phényle de formule C_6H_5) :

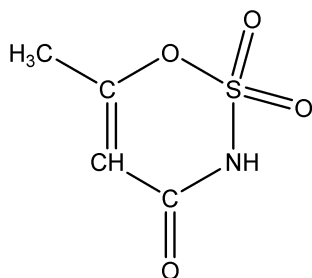


4.1.1. Préciser le nombre d'atomes de carbone asymétriques dans cette molécule. Indiquer alors le nombre de stéréoisomères de configuration qu'elle possède.

4.1.2. Donner la configuration absolue du(des) atome(s) de carbone asymétrique(s). Justifier la réponse.

4.1.3. Indiquer les fonctions chimiques présentes dans la molécule, en précisant le groupe caractéristique qui les définit.

4.2. L'acésulfame



L'acésulfame (E950) est une espèce très faiblement soluble dans l'eau. Afin de la solubiliser, elle est mise sous forme ionique.

4.2.1. La réaction de l'acésulfame avec la potasse (solution aqueuse d'hydroxyde de potassium) conduit à la base conjuguée de l'acésulfame qui, par cristallisation, donne l'acésulfame-K, forme commerciale de l'édulcorant. Donner la formule de l'acésulfame-K sachant que l'atome d'hydrogène arraché est celui porté par l'atome d'azote.

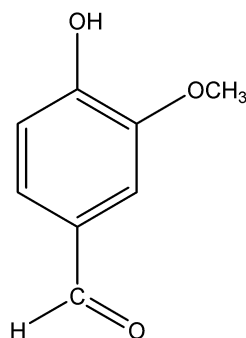
4.2.2. Sachant que le pK_A de l'acésulfame vaut 2,1, identifier le domaine de pH de la solution pour lequel l'acésulfame est soluble.

4.2.3. Expliquer pourquoi l'acésulfame possède un pK_A aussi faible en écrivant trois formes mésomères pour sa base conjuguée.

5. Les arômes

5.1. La vanilline

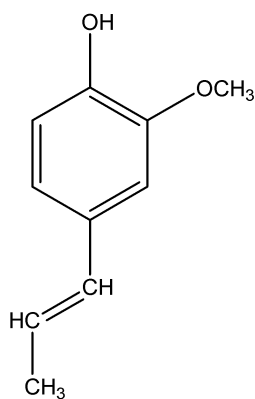
La vanille contient de nombreux composés aromatiques. La note dominante de son parfum est due à la molécule de vanilline représentée ci-dessous :



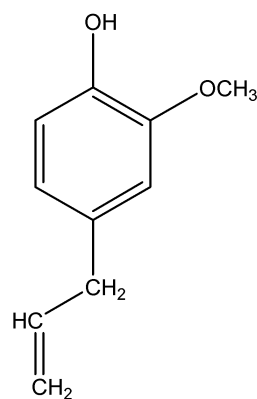
Vanilline

Depuis plus d'un siècle, la vanilline est surtout produite artificiellement. Historiquement, la synthèse de la vanilline se faisait en trois étapes à partir de l'isoeugénol extrait du clou de girofle.

5.1.1. Par extraction du clou de girofle, on obtient deux composés isomères : l'eugénol et l'isoeugénol. Indiquer le type d'isomérisation existant entre les deux molécules.



Isoeugénol



Eugénol

Seul l'isoeugénol est utilisé pour la synthèse de la vanilline. Afin de limiter les pertes, l'eugénol est transformé en isoeugénol.

5.1.2. L'eugénol s'isomérisise en milieu basique en isoeugénol. La soude utilisée sert de catalyseur à la transformation. Expliquer pourquoi l'équilibre chimique entre l'eugénol et l'isoeugénol est déplacé en faveur de l'isoeugénol.

5.1.3. Proposer un mécanisme pour cette isomérisation en faisant apparaître un carbanion intermédiaire dont on écrira deux formes mésomères.

On écrira l'eugénol sous la forme $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

L'isoeugénol est traité par de l'anhydride éthanoïque afin de fournir l'acétate d'isoeugénol.

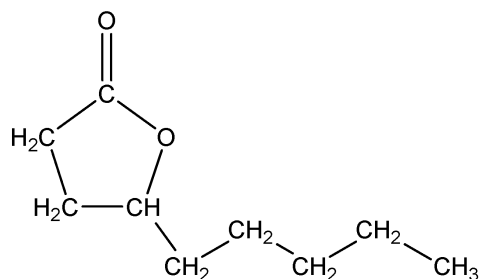
L'acétate d'isoeugénol est transformé en acétate de vanilline.

5.1.4. Donner les formules semi-développées de l'acétate d'isoeugénol et de l'acétate de vanilline.

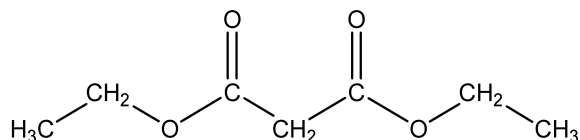
5.1.5. Proposer des conditions de réaction permettant d'obtenir la vanilline à partir de l'acétate de vanilline.

5.2. Arôme de noix de coco

La lactone ci-dessous a le goût et l'odeur de la noix de coco :



Le malonate de diéthyle est traité par de l'éthanolate de sodium EtONa afin de former un carbanion, noté (A).

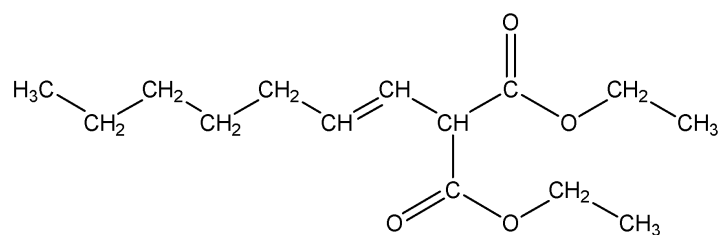


Malonate de diéthyle

5.2.1. Proposer une synthèse de l'éthanolate de sodium à partir de l'éthanol. Justifier la réponse par l'écriture d'une équation de réaction.

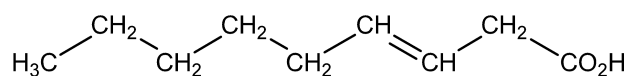
5.2.2. Trois carbanions sont susceptibles de se former dans le milieu réactionnel. Après avoir écrit la formule des trois carbanions possibles, identifier celui, (A), qui se forme de façon très majoritaire en justifiant la réponse.

Le carbanion (A) réagit avec l'heptanal de manière à former un alcool (B) (réaction similaire à une condensation aldolique croisée) qui se déshydrate en composé éthylénique (C) dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



5.2.3. Donner la formule semi-développée de **(B)**.

Le composé **(C)** est hydrolysé en milieu acide puis un chauffage prolongé permet d'obtenir **(D)**, dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous, et un dégagement gazeux :



5.2.4. **(D)** est traité par de l'eau en milieu acide. On obtient un composé **(E)** qui, par cyclisation, fournit la lactone **(F)** possédant le goût et l'odeur de la noix de coco.

Donner la formule semi-développée et le nom de **(E)** en nomenclature officielle. Quel est le nom de la réaction mise en jeu lors du passage de **(E)** à la lactone **(F)** ?

PARTIE C GENIE CHIMIQUE

DE L'AMIDON AU LACTATE D'ETHYLE

L'amidon contenu dans certains végétaux, tels que le blé, le maïs ou la pomme de terre, est une matière première pour l'obtention de nombreux produits : hexoses, dextrose, cyclodextrines, acide lactique, lactate d'éthyle, lactide, acide polylactique, acide succinique..., qui sont utilisés dans les industries agroalimentaires, pharmaceutiques ou chimiques.

L'amidon est constitué de polymères de glucose : l'amylose, polymère linéaire, et l'amylopectine qui est un polymère ramifié.

L'hydrolyse de l'amidon est souvent une étape essentielle. Elle peut être réalisée par voie chimique (hydrolyse acide) ou par voie enzymatique en deux étapes (utilisation des enzymes α -amylase et amyloglucosidase). On obtient alors des hydrolysats qui sont des solutions aqueuses de glucose.

Le sujet est constitué de trois parties indépendantes.

1- CONCENTRATION DES HYDROLYSATS PAR ÉVAPORATION À EFFETS MULTIPLES

L'atelier d'évaporation, décrit dans l'annexe 1, comporte trois évaporateurs en série (évaporateur triple effet) qui fonctionnent à des pressions décroissantes et donc à des températures décroissantes : **120 °C** pour le premier effet E1, **105 °C** pour le deuxième effet E2 et **82 °C** pour le troisième effet E3 qui fonctionne sous vide.

L'alimentation de l'installation d'évaporation est une solution de glucose dont le débit est **$L_0 = 10000 \text{ kg.h}^{-1}$** et dont le titre massique en glucose est **$W_0 = 0,15$** . Cette solution est introduite dans E₁ à la température de **70 °C**.

Le débit de vapeur de chauffe (vapeur saturée à 130 °C) utilisée sur E1 est **$V_0 = 4000 \text{ kg.h}^{-1}$**
Les pertes de chaleur sont de 10 % pour chaque évaporateur.

1-1 Evaporateur E1

1-1-1 Calculer, en tenant compte des pertes de chaleur, le flux de chaleur cédé par la condensation de la vapeur V_0 .

1-1-2 Exprimer le flux de chaleur nécessaire au chauffage de l'alimentation L_0 et à la production du débit de vapeur V_1 .

1-1-3 Écrire le bilan thermique pour cet évaporateur ; en déduire le débit massique V_1 de vapeur d'eau.

1-1-4 Ecrire le bilan massique, puis calculer le débit massique L_1 et le titre massique en glucose W_1 .

1-2 Evaporateur E2

1-2-1 Calculer le flux de chaleur produit par le refroidissement de L_1 et par la condensation de V_1 .

1-2-2 Ecrire le bilan thermique ; calculer les débits massiques V_2 et L_2 et le titre massique en glucose W_2 .

1-3 Evaporateur E3

1-3-1 Calculer le flux de chaleur produit par le refroidissement de L_2 et par la condensation de V_2 .

1-3-2 Ecrire le bilan thermique ; calculer les débits massiques V_3 et L_3 et le titre massique en glucose W_3 .

1-4 Condenseur barométrique par mélange

Le débit de vapeur V_3 qui doit être condensée par mélange avec l'eau froide à 20 °C est d'environ 2300 kg.h⁻¹.

1-4-1 Calculer le débit d'eau de refroidissement si la température de sortie est de 35 °C.

1-4-2 Calculer la hauteur d'eau H dans la colonne barométrique (on ne tiendra pas compte des pertes de charge dans le tube vertical). $P_{\text{vide}} = 5,0 \times 10^4$ Pa, $P_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5$ Pa.

Données :

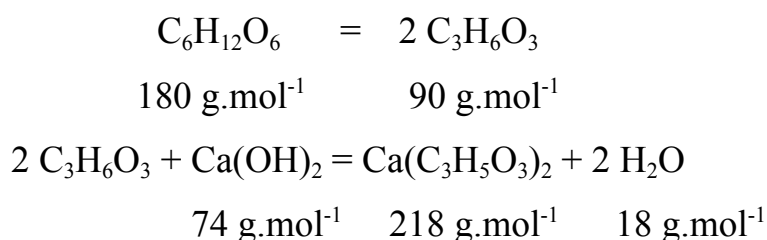
- Enthalpie de vaporisation de l'eau : $(2535 - 2,9 \times \theta)$ kJ.kg⁻¹ (θ : température de vaporisation de l'eau sous pression, en °C).
- Capacité thermique massique des solutions de glucose : 3,90 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.
- Capacité thermique massique de l'eau : 4,18 kJ.kg⁻¹.K⁻¹
- Masse volumique de l'eau : 1000 kg.m⁻³
- Accélération de la pesanteur $g = 9,81$ m.s⁻²

2- FABRICATION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR FERMENTATION DU GLUCOSE

L'acide lactique $\text{H}_3\text{C-CHOH-COOH}$ est obtenu après fermentation du glucose par une souche de type *Lactobacillus* en présence d'eau, de divers éléments minéraux et d'une source d'azote organique. Il est nécessaire de neutraliser l'acide lactique formé afin de maintenir un pH de l'ordre de 5. La neutralisation peut être réalisée par ajout de chaux, Ca(OH)_2 .

Le principe de la fabrication est reporté dans l'annexe 2.

Les équations dans le fermenteur sont les suivantes :



2-1 Fermenteur

On considère une masse de glucose de 10000 kg traité en présence de 100 m³ d'eau.

Le rendement de la production d'acide lactique est de 86 % ; la réaction de neutralisation à la chaux est quantitative.

2-1-1 Calculer la masse de lactate de calcium formé.

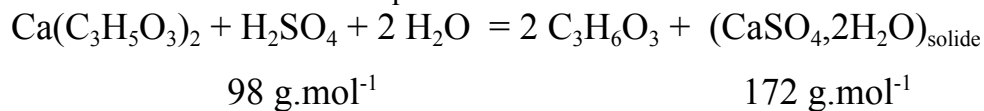
2-1-2 Calculer la masse de chaux à introduire dans le fermenteur

2-1-3 Calculer la masse d'eau présente dans le fermenteur à la fin de l'opération et le titre massique en lactate de calcium. On ne tiendra pas compte des quantités de biomasse et des divers éléments nutritifs.

2-2 Traitement à l'acide sulfurique

La biomasse présente dans le fermenteur est éliminée, après floculation, par centrifugation.

La solution de lactate de calcium récupérée lors de la centrifugation est traitée, dans une cuve agitée, par une solution d'acide sulfurique à 98 % en masse.



$$\Delta_r H = - 222 \text{ kJ par mole de lactate de calcium}$$

Les calculs seront effectués sur la base d'un débit de solution de lactate de calcium de 5000 kg.h⁻¹, le titre massique en lactate de calcium étant de 0,092.

2-2-1 Calculer le débit de solution d'acide sulfurique à 98 % en masse nécessaire pour traiter la solution de lactate de calcium.

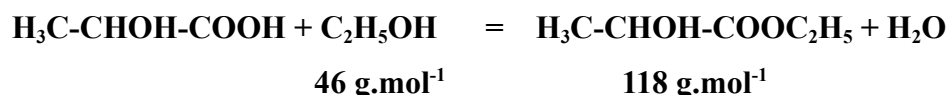
2-2-2 Calculer le débit massique de sortie du réacteur.

2-2-3 Déterminer la composition de la suspension évacuée du réacteur en précisant les pourcentages en masse des constituants : acide lactique, eau, sulfate de calcium dihydraté.

2-2-4 La réaction est exothermique. Si l'on accepte que l'augmentation de la température de l'eau de refroidissement soit de 25 °C, calculer le débit d'eau nécessaire pour évacuer le flux de chaleur dégagé par la réaction.

3- FABRICATION DU LACTATE D'ÉTHYLE

Le lactate d'éthyle est produit par estérification de l'acide lactique par l'éthanol en présence d'un catalyseur acide.



Les opérations sont effectuées dans une unité qui fonctionne en régime semi-continu :

- l'estérification est réalisée dans une batterie de réacteurs discontinus ;
- la séparation des constituants du mélange réactionnel est réalisée par rectification en continu dans deux colonnes.

Le réacteur est équipé d'un système d'élimination de l'eau afin de déplacer l'équilibre d'estérification. Ce dispositif est une pervaporation : le mélange réactionnel (acide lactique, éthanol, eau, lactate d'éthyle) à la température de 120 °C alimente l'unité de pervaporation à membrane hydrophile. La vapeur d'eau traverse la membrane et passe dans un compartiment sous pression réduite. L'eau est ensuite condensée puis évacuée. La chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau correspond au refroidissement du mélange à 50 °C.

On étudie le fonctionnement d'un réacteur sur la base de la fabrication de **10000 kg** de lactate d'éthyle.

L'acide lactique utilisé est un mélange acide lactique-eau dont le titre massique en acide lactique est de **0,86**.

L'éthanol est pur et l'on doit respecter un **rapport molaire éthanol/acide lactique égal à 3,0**.

Le rendement de la réaction est de 96 % par rapport à l'acide lactique.

3-1 Calculer la masse d'acide lactique à utiliser.

3-2 Calculer la masse d'éthanol à employer

3-3 Calculer la masse d'eau à éliminer

3-4 Le débit de circulation du mélange réactionnel dans l'unité de pervaporation est de **10000 kg.h⁻¹**. Calculer le débit d'eau évacuée de l'unité de pervaporation.

3-5 En déduire la durée nécessaire pour atteindre le rendement prévu.

Données :

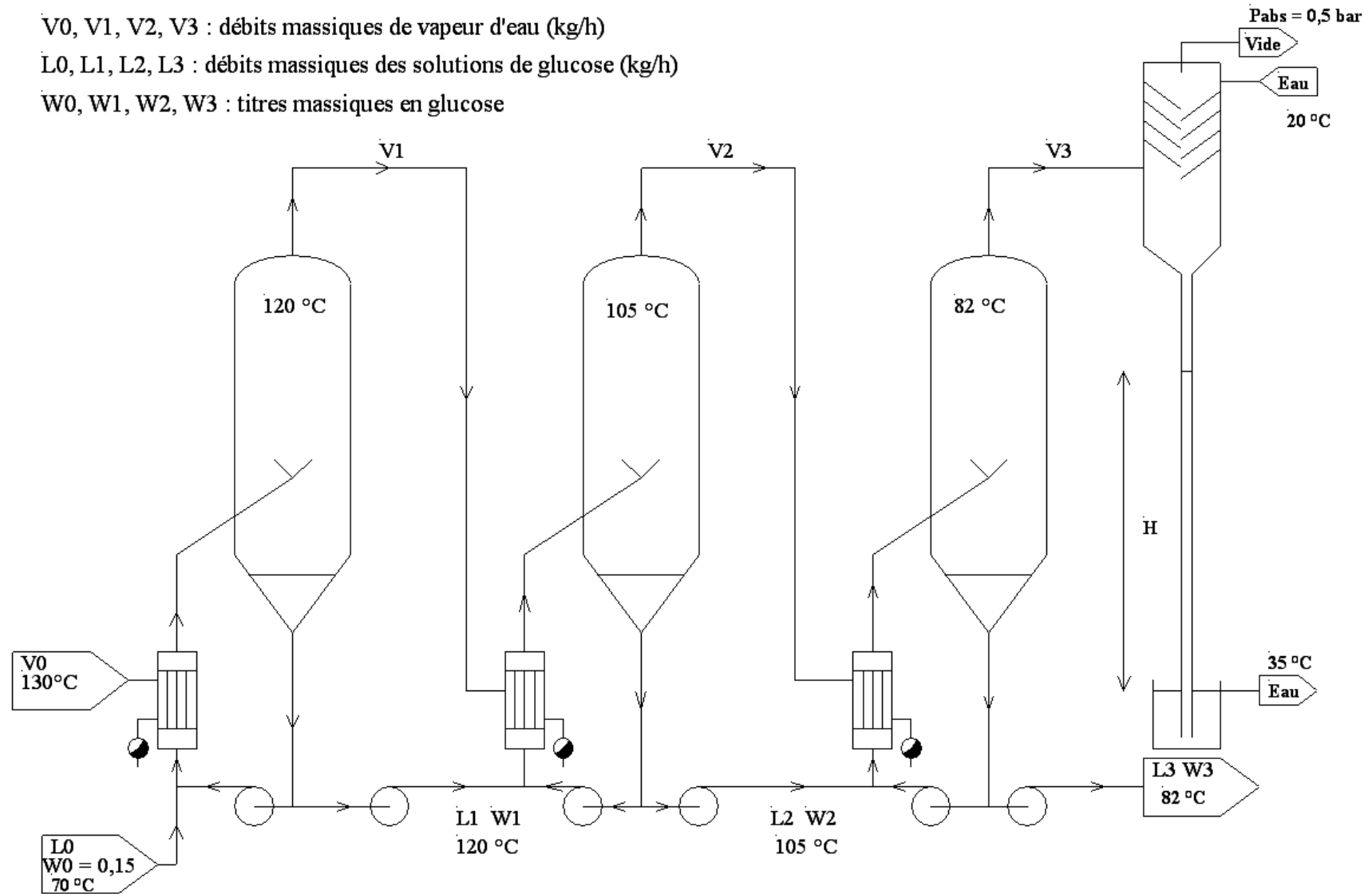
Capacité thermique massique du mélange réactionnel : 2,66 kJ.kg⁻¹.K⁻¹

Enthalpie de vaporisation de l'eau : 2 375 kJ.kg⁻¹

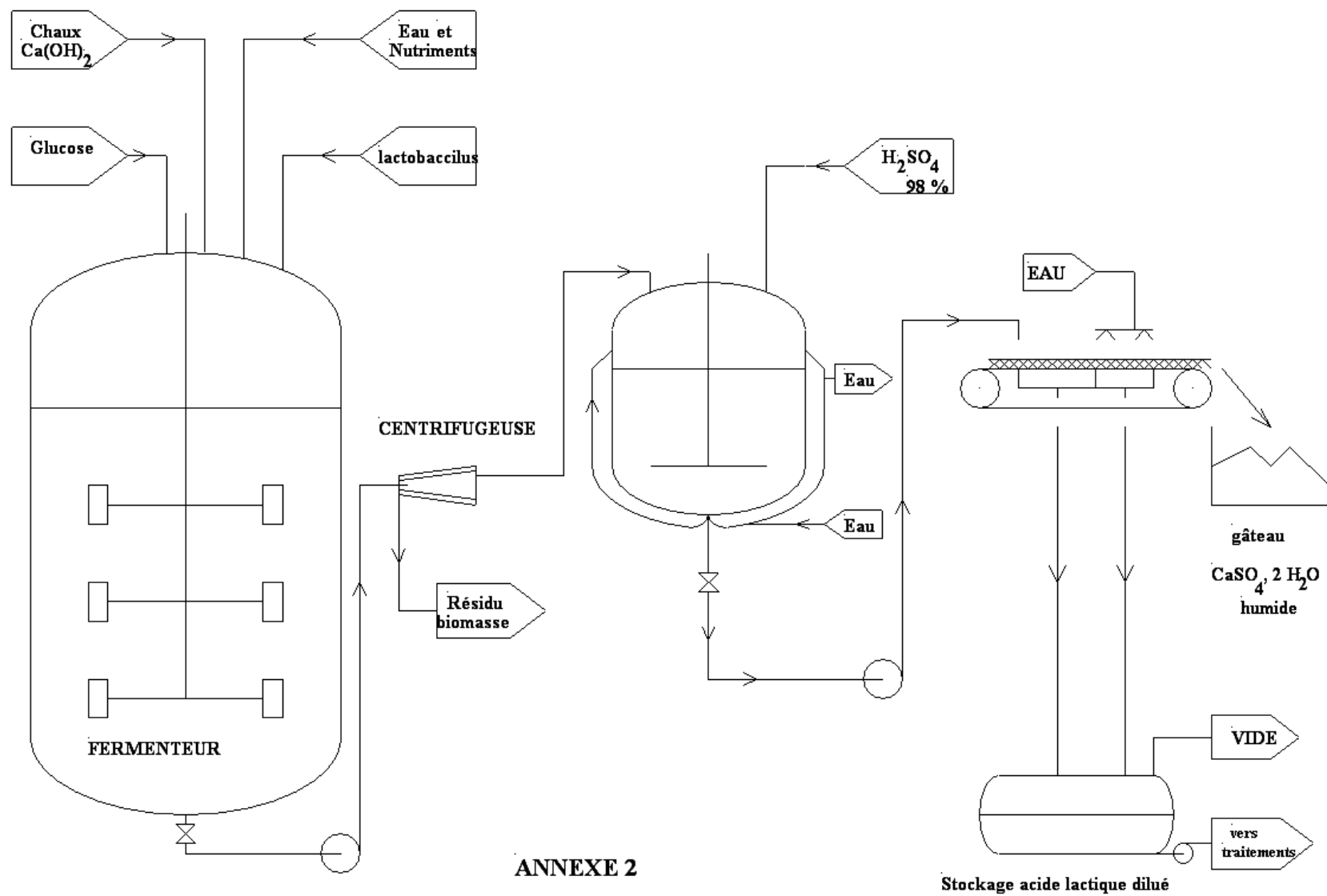
V0, V1, V2, V3 : débits massiques de vapeur d'eau (kg/h)

L0, L1, L2, L3 : débits massiques des solutions de glucose (kg/h)

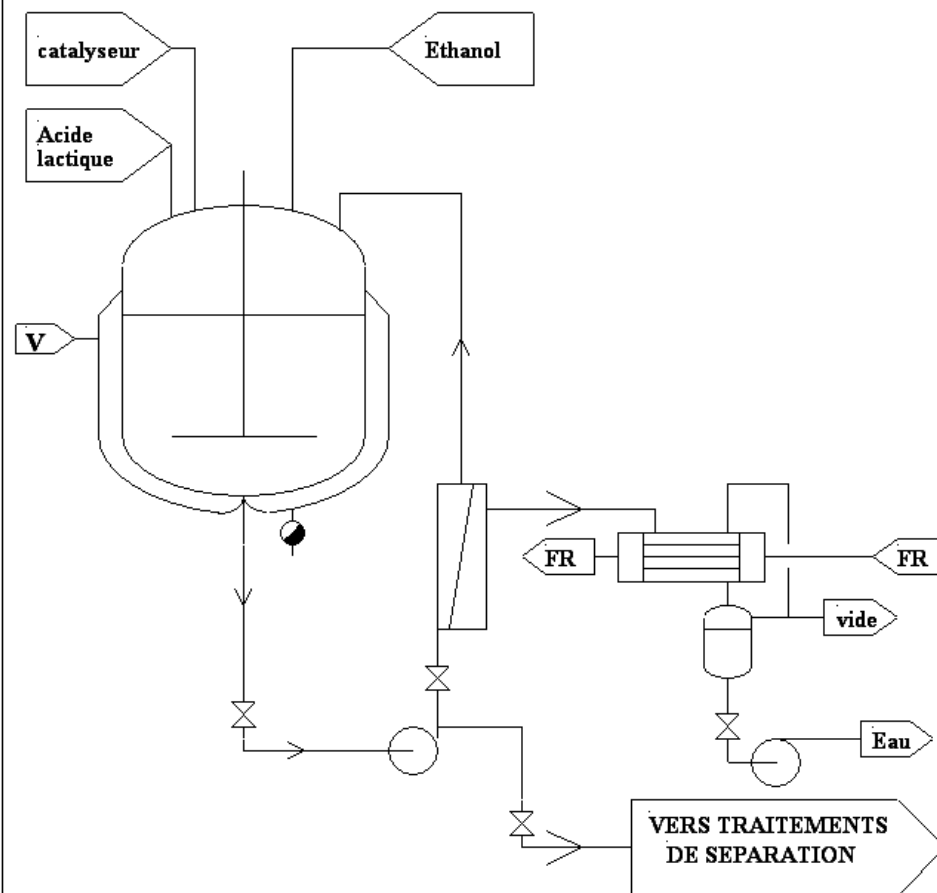
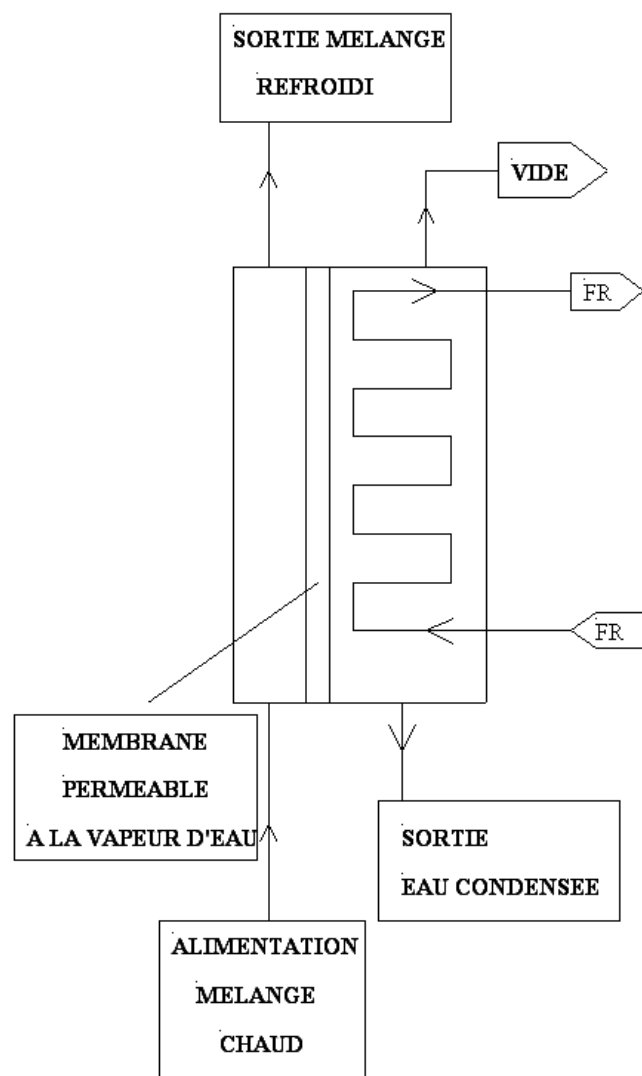
W0, W1, W2, W3 : titres massiques en glucose



ANNEXE 1



ANNEXE 2



ANNEXE 3