Le sujet comporte 24 questions pour un total de 52 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

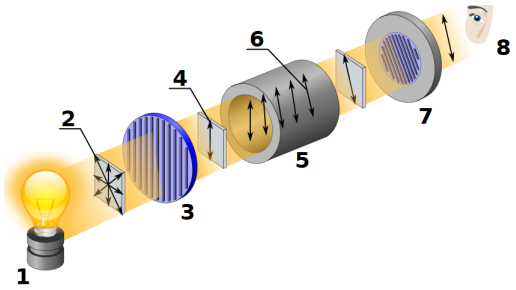
I) Chiralité et énantiomérie [Capes Externe 2008]

1. Le mot chiral vient du grec cheir (qui signifie main). A partir de vos connaissances sur la chiralité essayer de justifier l'étymologie du mot chiral. Donner un exemple d'objet chiral. (2)

Solution: Les deux mains sont images par un miroir plan et non superposables. les pieds sont également des objets chiraux.

2. Décrire, en s'aidant d'un schéma commenté, une expérience d'optique permettant de mettre en évidence l'activité optique d'une substance naturelle optiquement active. Quelle(s) grandeur(s) mesure-t-on alors ? De quoi dépend(ent)-elle(s) ? (4)

Solution: On utilise un polarimètre de Laurent pour mesurer le pouvoir rotatoire :



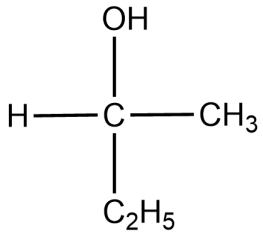
On mesure l'angle de déviation α. Il dépend de la substance optiquement active, de sa concentration et de la longueur de la cuve.

3. Définir ce qu'est une molécule chirale, ce qu'est une molécule achirale. (2)

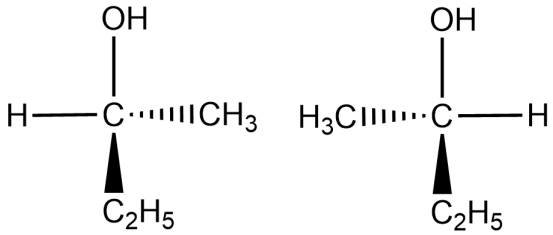
Solution: Une molécule chirale n'est pas superposable à son image par un miroir plan. Une molécule achirale est superposable à son image par un miroir plan.

4. Dessiner en représentation plane un exemple de molécule contenant un atome de carbone asymétrique puis représenter ses deux énantiomères en utilisant la notation de Cram. (3)

Solution: La molécule suivante possède un atome de carbone asymétrique :



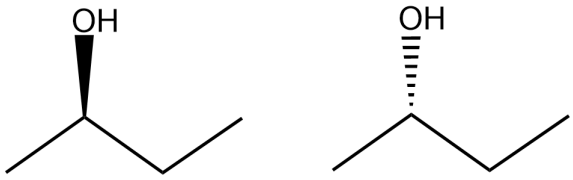
Les énantiomères de la molécule sont les suivants :



5. Les molécules ci-après sont elles chirales ?
   - 2-méthylbutan-2-ol,
   - butan-2-ol,
   - bromochlorométhane. (4)

Solution: La molécule de 2-méthylbutan-2-ol est achirale (présence d'un plan de symétrie).

La molécule de butan-2-ol est chirale. Les énantiomères sont :



La molécule de bromochlorométhane est achirale (présence d'un plan de symétrie).

6. Indiquer explicitement ce que sont les règles dites de Cahn, Ingold, Prelog permettant de décrire la configuration R ou S d'un atome de carbone asymétrique. (2)

Solution: Les règles de Cahn, Ingold, Prelog permettent de décrire la configuration R ou S d'un atome de carbone asymétrique en classant les 4 groupements de l'atome étudié. Le sens de rotation pour passer du groupement prioritaire aux autres permet de définir le caractère R ou S. Pour étudier ce sens, il faut visualiser la molécule dans l'axe $C_{asymetrique}$- Dernier Groupe.

7. Parmi les propriétés physiques suivantes, lesquelles sont identiques ou différentes pour deux énantiomères ? (2)

Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire	Solubilité	Pouvoir rotatoire spécifique

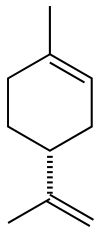
Solution: Les propriétés sont :

Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire	Solubilité	Pouvoir rotatoire spécifique
Identique	Identique	Identique	Identique	Différente

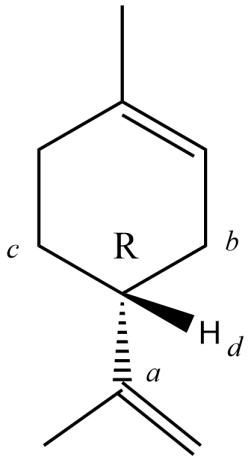
8. Les énantiomères d'une molécule donnée peuvent avoir des propriétés biologiques très différentes. Ainsi les deux énantiomères du limonène ont une odeur différente : l'un a l'odeur d'orange, l'autre celle de citron. Que peut-on en déduire quant à la structure des récepteurs olfactifs ? (1)

Solution: Les récepteurs olfactifs ont une structure tridimensionnelle.

9. L'énantiomère ci-dessous a une odeur d'orange. Est-ce le R ou le S limonène ? Justifier à partir de la représentation de Cram en lui appliquant les règles de Cahn, Ingold, Prelog. (2)



Solution: Il s'agit du (R)-limonène.



II) Coefficient de partage [CCP 2004]

Considérons deux liquides A et B non miscibles. Si on ajoute un constituant i , ce dernier va se partager entre A et B . Soit $[i]_A$ *et* $[i]_B$ *,les concentrations respectives de ce troisième constituant dans A et B. Le rapport* $K = \frac{[i]_A}{[i]_B}$ *est appelé coefficient de partage.*

A un litre de solution aqueuse de diiode à la concentration de 10^{-3} *mol/L, on ajoute* $V_1 = 10$ *ml de tétrachlorométhane* CCl_4*. On agite, puis on sépare les phases. Le dosage de* I_2 *dans le volume de 10 mL phase organique par les ions thiosulfates* $S_2O_3^{2-}$*, de concentration* $C_2 = 5,0.10^{-2}$ *mol/L, nous donne un volume équivalent* $V_{eq} = 19,0$ *mL.*

10. Ecrire l'équation du dosage. On donne les couples mis-en-jeu : (I_2/I^-) $(S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-})$. (3)

Solution: Les demi-équations sont :

$$I_2 + 2\ e^- = 2\ I^- \text{ et } 2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ e^-.$$

L'équation-bilan est donc :

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ I^-.$$

11. A l'aide d'un tableau d'avancement, démontrer la relation suivante, où C_1 est la concentration de diiode dans le tétrachlorométhane : $C_1.V_1 = \frac{C_2.V_{eq}}{2}$. (2)

Solution: Le tableau d'avancement est :

	I_2	$2\ S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	$2\ I^-$
$t = 0$	$C_1.V_1$	$C_2.V_{eq}$	0	0
t	$C_1.V_1 - \xi$	$C_2.V_{eq} - 2.\xi$	ξ	$2.\xi$

On a donc l'égalité suivante lorsque les réactifs sont consommés :

$$\xi = C_1.V_1 = \frac{C_2.V_{eq}}{2}.$$

12. Calculer la concentration C_1, puis en déduire le nombre de moles de diiode dans la phase organique. (2)

Solution: On a la relation suivante à l'équivalence :

$$C_1 = \frac{C_2.V_{eq}}{2.V_1} = \frac{5.10^{-2}.19,0}{2.10} = 4,75.10^{-2} \text{ mol/L}.$$

Le nombre de moles de diiode dans la phase organique s'écrit alors :

$$n(I_2)_{org} = C_1.V_1 = 4,75.10^{-2}.10.10^{-3} = 4,75.10^{-4} \text{ mol}.$$

13. Calculer le nombre de moles de I_2 restant dans la phase aqueuse. En déduire la concentration de I_2 dans la phase aqueuse. (2)

Solution: Le nombre de moles initial dans la phase aqueuse est :

$$n(I_2)_0 = C_0.V_0 = 10^{-3}.1 = 10^{-3} \text{ mol}.$$

On a la relation suivante après transfert d'une partie du diiode dans la phase organique :

$$n(I_2)_0 = n(I_2)_{org} + n(I_2)_{aq}.$$

On en déduit donc la quantité de matière restante en phase aqueuse :

$$n(I_2)_{aq} = n(I_2)_0 - n(I_2)_{org} = 10^{-3} - 4,75.10^{-4} = 5,25.10^{-4} \text{ mol}.$$

La concentration de diiode restant est donc : $[I_2]_{aq} = 5,25.10^{-4}$ mol/L.

14. Calculer le coefficient de partage $K = \frac{[I_2]_{orga}}{[I_2]_{aq}}$ En déduire si le diiode est plus soluble dans la phase aqueuse ou la phase organique. (2)

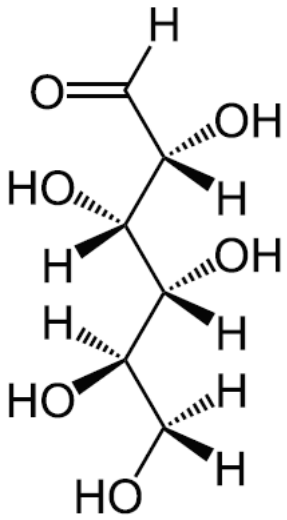
Solution: Le coefficient de partage s'écrit :

$$K = \frac{[I_2]_{orga}}{[I_2]_{aq}} = \frac{4,75.10^{-2}}{5,25.10^{-4}} = 90,5.$$

Le diiode est donc plus soluble en phase organique (car $K > 1$).

III) Champagne ! [Concours général 2016]

Les levures naturellement présentes dans la peau du raison permettent, après le pressurage, la transformation des sucres en alcool. Ce phénomène de fermentation est connu depuis fort longtemps, mais c'est Pasteur qui a démontré qu'il ne s'agissait pas d'une simple oxydation des sucres, mais bien d'une fermentation anaérobie : sans consommation de dioxygène, les levures transforment en éthanol (C_2H_5OH) le glucose et le fructose du jus de raisin, avec production de dioxyde de carbone (CO_2). La molécule de D-glucose est représentée ci-dessous.

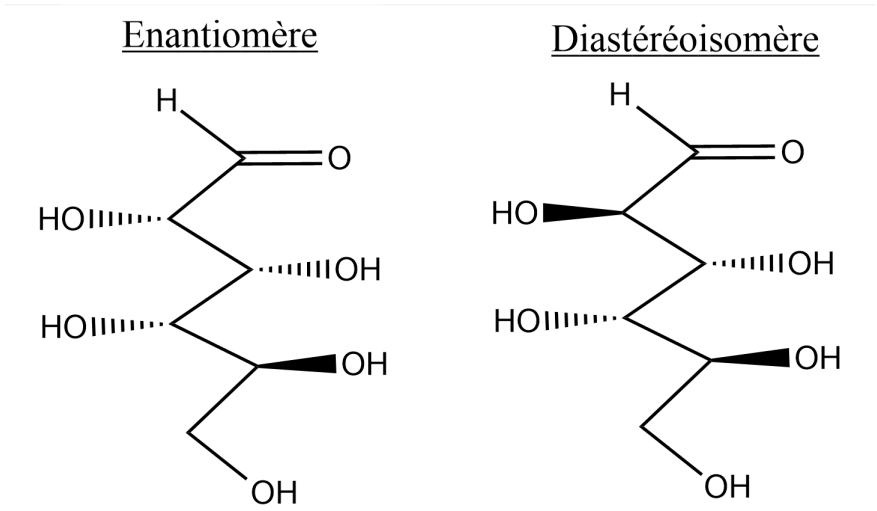


15. Identifier les atomes de carbone asymétriques de la molécule de D-glucose. (1)

Solution: Les atomes de carbone asymétriques sont les atomes 2, 3, 4 et 5.

16. Représenter une molécule énantiomère et une molécule diastéréoisomère du D-glucose. (4)

Solution: Les molécules sont :



17. Equilibrer l'équation de la réaction traduisant la fermentation alcoolique subie par le glucose :

$$\text{a } C_6H_{12}O_6 = \text{b } C_2H_5OH + \text{c } CO_2. \tag{1}$$

Solution: L'équation de la réaction est :

$$1\ C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2.$$

18. Déterminer le nombre de molécules d'éthanol présent dans 100 mL de champagne à un degré alcoolique de 11°. On précise que le degré alcoolique d'un vin est le volume (exprimé en mL) d'éthanol pur présent dans 100 mL de vin. On donne $\rho_{ethanol} = 0,79$ g/mL et $M_{ethanol} = 46$ g/mol. (2)

Solution: Pour 100 mL d'un champagne à 11°, on a :

$$V_{ethanol} = 11 \text{ mL}.$$

Cela correspond à la masse suivante :

$$m_{ethanol} = \rho_{ethanol}.V_{ethanol} = 0,79.11 = 8,7 \text{ g}.$$

On en déduit la quantité de matière :

$$n_{ethanol} = \frac{m_{ethanol}}{M_{ethanol}} = \frac{8,7}{46} = 0,19 \text{ mol}.$$

19. En supposant la réaction précédente totale, déterminer la concentration massique en glucose ($C_6H_{12}O_6$) à du jus de raisin nécessaire à l'obtention d'un degré alcoolique de 11°. L'écriture du tableau d'avancement peut vous aider dans cette question. On donne $M(glucose) = 180$ g/mol. (4)

Solution: Si la réaction est totale, alors $n_{glucose} = \frac{n_{ethanol}}{2} = 0,095$ mol. On a donc $m_{glucose} = n_{glucose}.M_{glucose} = 0,095.(6.12 + 12 + 6.16) = 17,1$ g pour 100 mL de champagne.

La concentration massique est donc pour 1 L de solution : $c_m = 171$ g/L.

20. Si l'on pouvait le récupérer en totalité, quel volume de dioxyde de carbone serait obtenu lors de la fermentation d'un litre de ce jus de raisin dans ces conditions ? On prendra pour l'application numérique $P = 1,00$ bar et $T = 20$ ^{o}C (2)

Solution: On pourrait récupérer $n_{CO_2} = n_{ethanol} = 0,19$ mol. Cela correspond au volume suivant, en appliquant la loi des GP :

$$V_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}.R.T}{P} = \frac{0,19.8,314.293}{10^5} = 4,63.10^{-3} \text{ m}^3 = 4{,}63 \text{ L.}$$

21. En réalité, lorsqu'on vinifie, il faut en moyenne 17 g de sucre par litre de jus de raisin pour obtenir 1° d'alcool. Évaluer le rendement moyen de la fermentation alcoolique. (2)

Solution: Pour obtenir 11° d'alcool, il faudrait $17.11 = 187$ g de sucre par litre. Le rendement moyen de la fermentation alcoolique est donc :

$$r = \frac{171}{187} = 91,4\%.$$

22. Proposer une interprétation à la miscibilité de l'éthanol avec l'eau. (1)

Solution: Les deux molécules sont polaires et réalisent des liaisons H : elles sont donc miscibles en toute proportion.

Après la fermentation alcoolique, la fermentation malolactique (FML) est une étape importante pour le vigneron et doit être contrôlée. Les bactéries Oenococcus oeni permettent la transformation de l'acide malique $HOOCCH_2CH(OH)COOH$ en acide lactique

$CH_3CH(OH)COOH$ avec dégagement de dioxyde de carbone CO_2, ce qui a plusieurs conséquences :

– la réduction de l'acidité du vin (le pH après FML est en général compris entre 2,70 et 3,70) ;

– l'amélioration des qualités organoleptiques par diminution des arômes végétaux (herbe fraîche, pomme granny,..) liés à l'acide malique.

23. Donner le nom de l'acide lactique en nomenclature systématique. (1)

Solution: L'acide lactique est l'acide 2-hydroxypropanoïque.

24. Écrire l'équation de la réaction de FML. Préciser le rôle possible des bactéries. (1)

Solution: La réaction de FML est :

$$HOOCCH_2CH(OH)COOH = CH_3CH(OH)COOH + CO_2.$$