



**Concours d'inspecteur  
de la concurrence, de la consommation  
et de la répression des fraudes  
des 14 et 15 février 2011**

**Concours externe à dominante scientifique et technologique**

ÉPREUVE N° 2 : options (*durée 3 heures - coefficient 5*)

**Le candidat choisira *une* option parmi les trois proposées et indiquera son choix sur sa copie**

L'utilisation d'une calculatrice est autorisée.

- **Option A)** - biochimie et microbiologie ..... pages 2 à 10
- **Option B)** - chimie ..... pages 11 à 17
- **Option C)** - physique..... pages 18 à 20

## OPTION A : biochimie et microbiologie

### Contrôles alimentaires

#### 1. Méthodes de dosage et de détection du gluten

L'utilisation de la farine de blé et du gluten dans les aliments est extrêmement courante. Le gluten est un mélange des protéines, prolamine et glutéline, présentes dans le blé, le seigle et l'orge. La prolamine présente dans le blé est également appelée gliadine. Au cours de modifications chimiques ou de processus enzymatiques, ces molécules peuvent être dénaturées en petits fragments peptidiques pouvant contaminer les fécules, les sirops de sucre et la bière par exemple.

*1.1- Décrire les différents niveaux d'organisation d'une structure protéique en précisant la nature et le rôle des différentes liaisons chimiques impliquées dans chaque niveau de structure.*

*1.2- Donner un exemple de modifications chimiques et de processus enzymatiques d'hydrolyse des protéines en petits fragments peptidiques. Ecrire la réaction chimique correspondante et préciser dans chaque cas les éléments qui permettent la réaction.*

La maladie cœliaque est une intolérance permanente aux motifs peptidiques toxiques répétés du gluten pouvant entraîner des lésions de l'intestin grêle.

*1.3- Définir les termes antigène et épitope. Préciser leurs interactions avec les autres acteurs de la réaction immunitaire.*

1.4- Dosage par technique ELISA.

Les motifs répétés des fragments peptidiques peuvent s'avérer toxiques pour les patients atteints de la maladie cœliaque. Sur les petits fragments peptidiques issus de la dénaturation des prolamines, les motifs sont souvent alors uniques et ne sont pas détectables par les méthodes ELISA sandwich.

*1.4.1 - Justifier le fait que la détection d'un motif unique sur les fragments peptidiques n'est pas possible par les méthodes Elisa sandwich.*

Les effets de la maladie cœliaque sont réversibles grâce au suivi d'un régime alimentaire sans gluten. Le *Codex Alimentarius* définit un aliment « sans gluten » comme un aliment contenant moins 200 ppm de gluten. La nouvelle norme proposée par le *Codex* concernant les aliments sans gluten définit un contenu maximal de 20 ppm (partie pour million) de gluten dans les produits naturellement sans gluten et de 200 ppm de gluten dans les produits appauvris en gluten. Un test ELISA compétitif a été mis au point pour détecter également les petits fragments peptidiques de gluten. Il est présenté en **Annexe 1**.

*1.4.2- Expliquer le rôle de l'étape de préparation des échantillons.*

*1.4.3- En utilisant une représentation symbolique des anticorps et des antigènes mis en jeu, réaliser un schéma des différentes étapes du test Elisa.*

*1.4.4- Tracer grossièrement l'allure de la courbe standard.*

*1.4.5- Calculer le facteur de dilution adéquat pour les fécules.*

*1.4.6- Définir le terme d'anticorps monoclonal et préciser le mode d'obtention de ce type d'anticorps. Donner l'avantage de l'utilisation de ce type d'anticorps pour le dosage Elisa des prolamines dans les aliments.*

*1.4.7 – Convertir 200 ppm en mg/kg.*

Dans certains aliments, le chauffage provoque une agrégation des prolamines. Les protéines ne sont alors extractibles qu'en présence d'agents réducteurs ou dissociants qui ne sont pas compatibles avec la réalisation d'un test Elisa de type compétitif ou sandwich. Pour de tels aliments, d'autres méthodes de dosage du gluten doivent être mises au point. La PCR s'est révélée comme une technique utilisable en matière d'analyses alimentaires. En effet, l'ADN est une molécule que l'on retrouve facilement dans les fractions protéiques et l'ADN, comparativement aux protéines, est une molécule très solide.

*1.5- Présenter précisément la structure biochimique de l'ADN.*

*1.6- Expliquer le comportement des molécules d'ADN lors de changements de température. Préciser les éléments propres à l'ADN ou du milieu qui vont influencer ce comportement.*

*1.7- Détection du gluten par PCR en temps réel.*

Une PCR permet d'amplifier une séquence d'ADN délimitée par deux séquences amorces spécifiques en enchaînant jusque 40 cycles. Chaque cycle contient classiquement 3 phases.

*1.7.1- Donner le nom de ces 3 phases. En utilisant des représentations symboliques des séquences d'ADN et des enzymes, schématiser les événements des 3 phases des deux premiers cycles d'une PCR.*

*1.7.2- La réaction de PCR nécessite l'utilisation d'une ADN polymérase ayant des propriétés spécifiques. Détailler ces propriétés.*

1.7.3- Une PCR multiplex utilisant des amorces spécifiques de différentes séquences de prolamines a été mise au point. Les résultats de la migration sur gel des produits d'amplification de la PCR multiplex réalisée sur 7 échantillons de féculé d'origine différente sont présentés en **Annexe 2**.

*1.7.3.1- Donner le principe d'une PCR multiplex.*

*1.7.3.2- Comment se fait le choix des différents couples d'amorces pour réaliser une PCR multiplex.*

*1.7.3.3- Interpréter les résultats pour les 7 échantillons.*

1.7.4- La PCR multiplex nécessite 4 heures avant de produire un résultat. Afin de gagner du temps, une PCR multiplex en temps réel va être mise au point. Lors des PCR dites en « temps réel », la concentration en amplicons est suivie par mesure de l'intensité de fluorescence au cours des cycles directement dans le thermocycleur. Les différents amplicons sont repérés par des sondes spécifiques de type Taqman marquées par des fluorochromes différents. Les fluorochromes choisis et le type de courbe de détection des 4 types d'amplicons sont présentés en **Annexe 3**.

*1.7.4.1- Expliquer pourquoi les sondes utilisées ne sont fluorescentes que lorsque l'amplicon pour laquelle elles sont spécifiques est produit.*

*1.7.4.2- Analyser les courbes obtenues et justifier leur allure.*

## 2- Dosage enzymatique de la choline

La choline est une substance multifonctionnelle : c'est un composant important des phospholipides de la membrane, mais aussi un précurseur du neurotransmetteur acétylcholine. elle intervient également dans de nombreux autres mécanismes.

*2.1- Donner la structure d'un phospholipide.*

Du fait de son importance nutritionnelle, elle est de plus en plus utilisée en supplémentation dans les aliments pour nourrissons.

*2.2- Expliquer comment se fait la digestion des phospholipides chez l'Homme.*

Son incorporation est autorisée (dans les laits pour nourrissons et les aliments diététiques destinés à des fins médicales spéciales) sous forme d'hydroxyde, de bitartrate, de chlorure et de citrate mais n'est pas admise dans les compléments alimentaires.

La méthode de dosage de la choline est présentée en **Annexe 4**.

*2.3- Donner la composition qualitative de la solution de travail.*

*2.4- Quel est le principe de la méthode dosage proposée ?*

*2.5- Indiquer avec précision la préparation de la cuve du blanc réactif.*

*2.6- Expliquer comment on obtient la valeur de la concentration en choline de la poudre testée.*

## 3- Contrôles microbiologiques

Dans les pays industrialisés, la sécurité des aliments est considérée comme un thème prioritaire par les instances politiques et décisionnelles, pour des raisons sanitaires et économiques. Plus de 200 maladies infectieuses, bactériennes, virales et parasitaires ou toxiques sont transmises par l'alimentation. Les maladies infectieuses d'origine alimentaire se manifestent le plus souvent par une symptomatologie digestive mais également par des syndromes sévères et parfois mortels tels que la méningo-encéphalite à *Listeria monocytogenes*.

Afin de préciser la nature et l'importance des pathologies infectieuses et toxiques liées à l'alimentation en France, une étude réalisée à la demande du directeur général de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa) en accord avec le directeur général de l'Institut de veille sanitaire (InVS) a été mise en œuvre au cours de l'année 2000. Cette étude montre que 87% des infections d'origine alimentaire qui nécessitent une hospitalisation sont dues à des bactéries.

3.1- Le pouvoir pathogène bactérien

L'adhésion des bactéries aux cellules intestinales est une étape fondamentale de l'infection. Elle est permise par des structures présentes à la surface des bactéries aussi bien à gram positif qu'à gram négatif.

*3.1.1- Schématiser la paroi des bactéries à gram négatif.*

*3.1.2- Citer les structures bactériennes qui peuvent être impliquée dans l'adhésion. Préciser leur nature chimique, leur localisation et leurs propriétés.*

*3.1.3- Décrire en détail les éléments du pouvoir pathogène d'une bactérie productrice de toxines et non invasive en vous appuyant sur un exemple de votre choix.*

Les *Salmonella spp* apparaissent comme les premiers cas d'infections bactériennes d'origine alimentaire en France. Elles ont un caractère entéro-invasif. Après la traversée de la barrière intestinale, certaines bactéries rejoignent les ganglions mésentériques. Si elles sont lysées au niveau de ces ganglions, l'endotoxine est libérée et provoque une forte réaction inflammatoire.

*3.1.4 Expliquer les mécanismes immunitaires qui peuvent conduire à la lyse des Salmonella dans les ganglions.*

*3.1.5- Schématiser l'endotoxine des Salmonella. Préciser le nom, la nature biochimique, la localisation et les propriétés de chaque partie constitutive.*

3.2- Recherche de *Salmonella* dans les denrées alimentaires

Elle fait l'objet d'une procédure normalisée qui commence par les étapes décrites dans l'**Annexe 5**.

*3.2.1- Justifier le rôle des deux premières étapes du protocole.*

*3.2.2- Justifier la nature sélective des deux géloses.*

*3.2.3- Donner l'allure des colonies suspectes de Salmonella sur les deux géloses.*

*3.2.4- Justifier l'intérêt d'utiliser les deux géloses sélectives.*

*3.2.5- Donner le rôle nutritif de chaque constituant du milieu VB-RP.*

*3.2.6- Citer les voies métaboliques qui conduisent à une acidification du milieu après l'utilisation du lactose en précisant les produits acidifiants.*

*3.2.7- En présence de lactose et de glucose, les bactéries utilisent en priorité le glucose et ne synthétisent pas les enzymes du métabolisme du lactose. Expliquer les mécanismes de régulation de ce phénomène.*

## **Annexe 1 : Test Elisa compétitif de détection des gliadine**

### **Généralités**

Le Test Elisa compétitif de détection des gliadine permet le dosage quantitatif des fragments peptidiques de la gliadine du blé et des prolamines équivalentes du seigle et de l'orge dans les féculs, les sirops de sucre et la bière. L'anticorps monoclonal R5 est spécifique de la séquence QQFPF. QQFPF est l'une des séquences de peptides qui interviennent de manière répétée sur les épitopes des prolamines.

### **Réactifs et matériel du coffret:**

- Plaque de microtitration de 96 puits sensibilisés avec la gliadine.
- Solutions standards qui contiennent 0 µg/ml (standard zéro), 2.5 µg/ml, 5 µg/ml, 10 µg/ml et 20 µg/ml de peptide QQFPF.
- Conjugué : anticorps R5 couplé à la peroxydase.
- Substrat chromogène de la peroxydase
- Solution d'arrêt (acide sulfurique 1 mol/L)
- Tampon de dilution des échantillons concentré 5 x.
- Tampon de lavage concentré 10 x.

### **Protocole :**

#### **- Préparation des échantillons de fécule :**

- peser 1 g de fécule et ajouter 10 mL d'éthanol 60 %.
- Mélanger pendant au moins 30 secondes au vortex.
- Centrifuger pendant 10 minutes à 2500 g.
- Diluer le surnageant en tampon de dilution des échantillons ainsi: 20 µL de surnageant + 980 µL de tampon.
- Utiliser 50 µL par puits pour le test.

#### **- Réalisation du test ELISA :**

- Identifier les puits nécessaires pour tester chaque standard et chaque échantillon en double essais.
- Introduire 50 µL de chaque standard ou de chaque échantillon dans les puits.
- Ajouter 50 µL de conjugué dans chaque puits, agiter doucement et incubé pendant 30 min à température ambiante.
- Vider le contenu des puits, ajouter 250 µL de tampon de lavage dilué 1x puis vider à nouveau le contenu des puits. Répéter cette opération deux fois.
- Ajouter 100 µL de substrat chromogène dans chaque puits. Agiter doucement et incubé pendant 10 min à température ambiante à l'obscurité.
- Ajouter 100 µL de solution d'arrêt dans chaque puits. Agiter doucement et mesurer l'absorbance à 450nm contre l'air.

#### **- Résultats :**

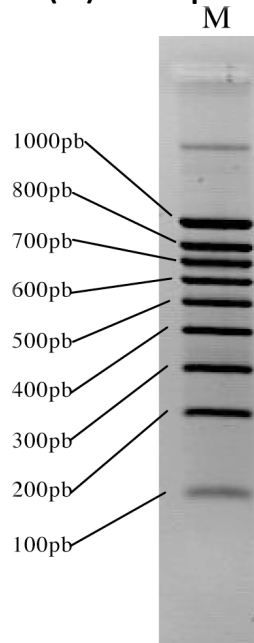
- Pour chaque standard contenant le peptide ou pour chaque échantillon, calculer le pourcentage de fixation du conjugué :

$$\% = \frac{A_{\text{standard ou échantillon}}}{A_{\text{standard zéro}}} \times 100$$

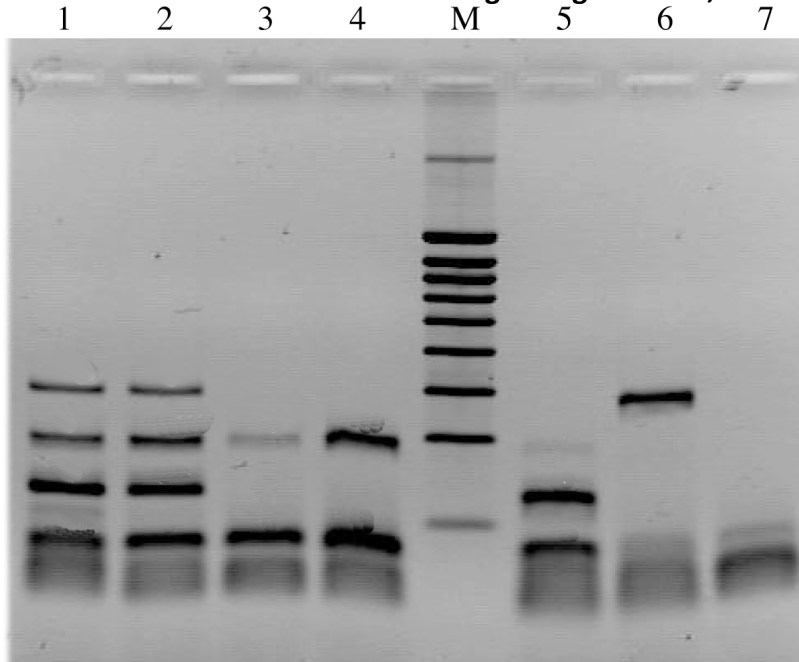
- Tracer la courbe standard du % en fonction de la concentration de peptide sur papier semi-logarithmique.
- Reporter la valeur du % d'inhibition des échantillons sur la courbe standard et multiplier par le facteur de dilution adéquat pour obtenir la concentration du peptide dans l'aliment en mg de peptide par kg d'aliment.

**Annexe 2 : Détection de différentes séquences de prolamines par PCR multiplex.**

**Profil de migration du marqueur de taille (M) utilisé pour le gel d'agarose 1,5% :**



**Migration des amplicons de différents échantillons sur gel d'agarose à 1,5% :**



**Taille des fragments d'amplification :**

Gliadines= 132 pb

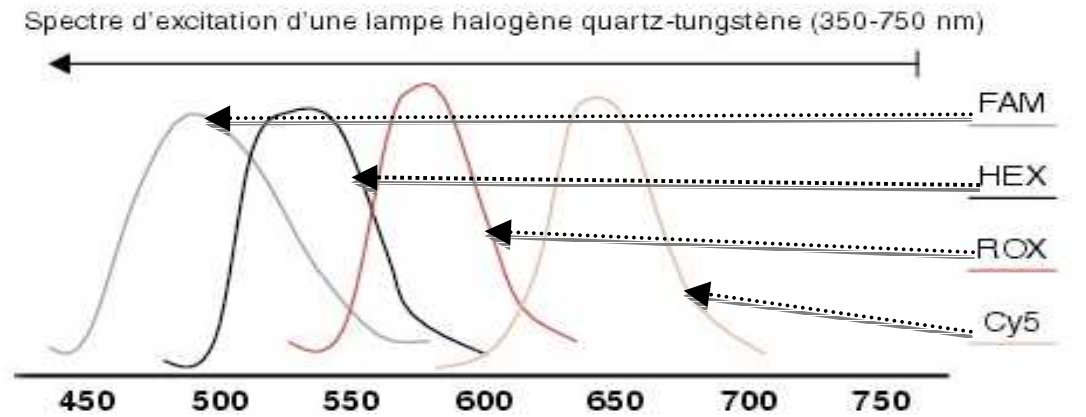
Prolamines d'orge = 203 pb

Prolamines de seigle = 300 pb

Glutéline de blé = 76 pb

**Annexe 3 : PCR en temps réel multplex.**

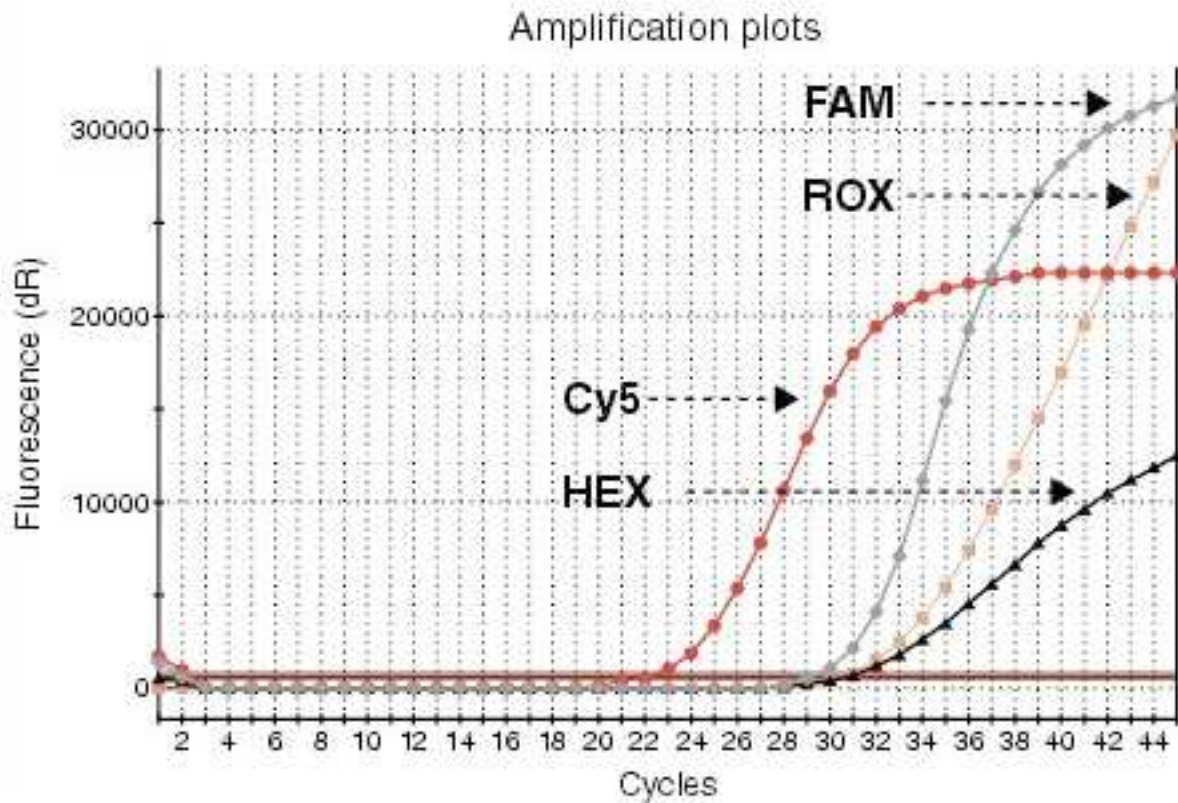
**Caractéristiques spectrales des 4 fluorochromes choisis :**



**Spécificités des 4 sondes nucléotidiques :**

Fluorochrome en 5'	Amplicons reconnus
FAM	Prolamines d'orge
HEX	Prolamines de seigle
ROX	Gliadines
CY5	Glutéline de blé

**Exemple de courbes de détection obtenues :**

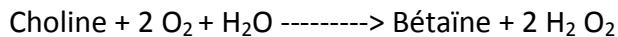


#### **Annexe 4 : Méthode de Woollard de dosage de la choline.**

La méthode de Woollard comprend le dosage non seulement de la choline libre mais aussi des formes liées telles que : acétylcholine, phosphatidylcholine, lysophosphatidylcholine, sphingomyeline, et glycérophosphocholine.

Le principe de la méthode est le suivant : l'échantillon subit une attaque acide à 70°C pendant 3 heures, libérant ainsi la majorité de la choline liée. Puis, après mise à pH neutre, la choline des phospholipides est libérée par une phospholipase.

La choline oxydase agit ensuite sur la choline libre en libérant du peroxyde d'hydrogène.



En présence de peroxydase, le phénol forme avec la 4-aminoantipyrine le chromophore quinonéimine.



La lecture de l'absorbance est effectuée enfin à 505 nm.

Pour chaque échantillon, un blanc spécifique matrice est déduit lors de la lecture. De même sur l'ensemble des échantillons et des étalons, un blanc réactif est également soustrait.

La gamme d'étalonnage est comprise entre 50 et 250 mg/L de choline.

#### **Protocole :**

- L'attaque acide est réalisée sur 5g de poudres de lait et l'extrait est repris dans une fiole jaugée de 50 mL.
- Mélanger 10 µL d'étalon ou d'échantillon avec 1 mL de solution de travail. Incuber 10 minutes à 37°C et mesurer l'absorbance à 500 nm contre un blanc.
- La limite de linéarité de la méthode est de 700 mg/L de choline.

## Annexe 5 : recherche des *Salmonella* dans les aliments solides

### Protocole

- 1) Broyer 25 g d'aliment solide dans 225 mL d'eau peptonée tamponnée. Incuber le broyat pendant 18h à 37°C.
- 2) Introduire 10 mL de broyat dans 100 mL de bouillon sélénite-cystine et 0,1 mL de broyat dans 10 mL de bouillon Rappaport-Vassiliadis (RV) au vert de malachite et chlorure de magnésium. Incuber les bouillons pendant 24h à 37°C pour le bouillon sélénite-cystine et à 42°C pour le bouillon RV.
- 3) Réaliser un isolement de chacun des bouillons sur deux géloses sélectives : une gélose au vert brillant et au rouge de phénol (VB-RP) et une gélose au choix du laboratoire (par exemple, Rambach).
- 4) Après 24 h d'incubation, rechercher les colonies suspectes sur ces deux géloses. Identifier les colonies suspectes.

### Composition des milieux d'isolement

Composition du milieu VB-RP en g/L		Composition du milieu Rambach en g/L	
Peptone	10	Propylène glycol	10
Extrait de levure	3	Peptone	5
Lactose	10	Extrait de levure	3
Saccharose	10	Désoxycholate de sodium	1
Vert brillant	0,005	Rouge neutre	0,003
Rouge de phénol	0,09	X-gal (5-bromo-4-chloro-3-indoyl- $\beta$ -D-galactopyranoside)	1,5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1	agar	15
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,6		
Agar	12		

Remarque : le catabolisme du propylène glycol conduit à une acidification.

Le Xgal est un chromogène dont le produit d'hydrolyse est bleu.

Le rouge neutre est rouge en milieu acide et le rouge de phénol est jaune en milieu acide.

### Caractères biochimiques des *Salmonella* spp et de certaines entérobactéries.

	<i>Salmonella</i> spp	<i>Citrobacter</i>	<i>Proteus</i>	Coliformes
Saccharose	-	-	+/-	+/-
Lactose	-	+/-	-	+
$\beta$ -galactosidase	-	+	-	+
Propylène glycol	+	+/-	-	-
Vert brillant	R	R	R	R

R: résistant

## OPTION B : chimie

Les trois parties sont indépendantes.  
La numérotation des questions doit être respectée.

*Le calcium, appartenant à la famille chimique des alcalino-terreux, est le 5<sup>ème</sup> élément en abondance dans la croûte terrestre. Il est un constituant essentiel des feuilles, des os, des dents, des coquilles, etc. On le trouve uniquement dans la nature sous des formes combinées, il abonde notamment dans le calcaire, le gypse ou la fluorine.*

*Les composés organiques du calcium naturels et synthétiques sont largement utilisés. La chaux vive (CaO) produite par chauffage du calcaire possède de multiples usages. Mélangé avec du sable, le calcium durcit le mortier et le plâtre. Le calcium du calcaire est aussi un élément important dans le ciment Portland.*

*La solubilité du carbonate de calcium dans l'eau contenant du dioxyde de carbone provoque la formation de grottes avec des stalactites et des stalagmites et joue un rôle majeur dans la dureté de l'eau.*

### Données

La pression standard sera prise égale à  $P^0 = 1 \text{ bar}$ .  
Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

### Grandeurs thermodynamiques à $T = 298\text{K}$

Composés	CaCO <sub>3</sub> (s)	CaO (s)	CO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie de formation standard $\Delta_f H^0 (T_0)$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1207,0	-635,1	-393,5
Capacité calorifique molaire standard à $P = \text{constante}$ $C_p^0 (T_0)$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	81,9	44,8	37,1
Entropie molaire standard $S^0 (T_0)$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	/	38,1	213,7

Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  est un gaz incolore, inerte et soluble en solution aqueuse. Il sera assimilé à un gaz parfait. En solution aqueuse, le dioxyde de carbone est un diacide faible que l'on représentera par  $\text{CO}_2_{\text{aq}}$ .

Constantes de réaction à  $T = 298 \text{ K}$  :

$$pK_s (\text{CaCO}_3) = 8,3 \text{ avec } K_s = 5.02.10^{-9}$$

$$pK_1 (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,6$$

$$pK_2 (\text{CO}_2_{\text{aq}} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$$

Autoprotolyse de l'eau :  $pK_e = 14$

Zone de virage des indicateurs colorés :

Hélianthine : [2,5 ; 4,5]

Phénolphtaléine : [8 ; 10]

Les valeurs du tableau suivant seront supposées indépendantes de la température  $T$ .

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$ calcite	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
Enthalpie libre de formation standard $\Delta_f G^0$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-1128,8	-553,5	-527,9

### I Equilibre de dissociation du carbonate de calcium

L'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  est produit industriellement par décomposition thermique de carbonates dans des fours.

On considère l'équilibre de dissociation suivant :



On introduit du carbonate de calcium dans une enceinte dans laquelle on a fait le vide. On porte l'enceinte à  $1100\text{K}$ , la pression atteint alors la valeur  $P = 4.10^4 \text{ Pa}$ .

**I.1a)** Définir la variance d'un système.

**I.1b)** Rappeler le théorème de Gibbs (ou règle des phases) en précisant la signification des différentes variables.

**I.1c)** Calculer la variance du système à l'équilibre.

**I.2a)** Donnez la définition de l'enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^0(T)$  d'une espèce chimique à la température  $T$ . Que vaut  $\Delta_f H^0(T)$  pour un corps simple dans son état standard de référence ?

**I.2b)** En s'aidant de la 1<sup>ère</sup> loi de Hess que l'on rappellera, calculer l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^0(T)$  pour  $T = 298K$ .

**I.2c)** Rappeler la loi de Kirchhoff. Lorsque  $\Delta_r C_p^0$  est supposé négligeable, comment évolue  $\Delta_r H^0(T)$  en fonction de la température ? Sous quel nom ce modèle est-il connu ?

**I.2d)** Donner l'expression en fonction de  $T$  de l'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_r H^0(T)$ . On supposera que les capacités calorifiques molaires standard à pression constante varient peu avec la température. L'approximation de la question précédente ne sera pas utilisée.

**I.2e)** Exprimer la constante d'équilibre  $K$  de la réaction en fonction de la pression du dioxyde de carbone et de la pression standard  $P^0$ . En déduire sa valeur à  $1100K$ .

**I.3a)** Rappeler l'expression de la loi de Van't Hoff.

**I.3b)** Donner une expression de  $K^0(T)$  en fonction de la température  $T$ .

**I.3c)** Calculer en fonction de  $T$  l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^0(T)$  puis l'entropie standard de la réaction  $\Delta_r S^0(T)$ .

**I.3d)** En déduire l'entropie molaire standard à  $T = 298K$  du carbonate de calcium.

**I.4a)** A  $1100K$ , on introduit  $0,1$  mol de carbonate de calcium dans un récipient vide de  $20L$ . Calculer la composition du système à l'équilibre.

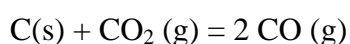
**I.4b)** Comment évoluerait le système précédent avec une élévation de température. Justifier en énonçant le principe utilisé.

**I.4c)** Quel serait l'effet sur l'équilibre thermodynamique de l'ajout dans l'enceinte à volume constant :

- de diazote (gaz inerte) ?

- de dioxyde de carbone ?

Dans les fours à chaux, la réaction a lieu en présence de coke. Un nouvel équilibre est alors mis en jeu, il s'écrit :



**I.5a)** Comment appelle-t-on cet équilibre ?

**I.5b)** Comment nomme-t-on le produit de la réaction ? Citez quelques propriétés de ce gaz. Quels sont les appareils domestiques susceptibles de le dégager ?

En utilisant l'approximation d'Ellingham, on détermine les données suivantes relatives à cet équilibre :

$$\Delta_r H^0 = 172,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 176,56 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 (T) = 172,5 - 176,56 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

**I.6a)** Dans quel sens une augmentation de la température va-t-elle déplacer l'équilibre de la réaction ?

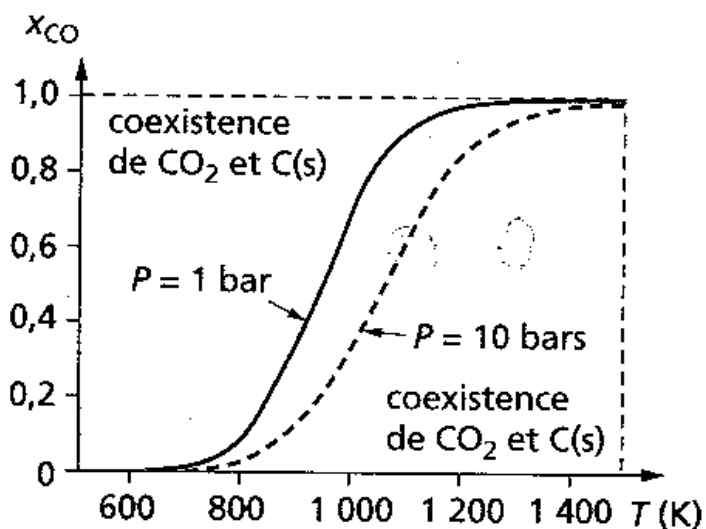
**I.6b)** Justifier la valeur positive de l'entropie standard de réaction.

**I.7a)** Combien de paramètres faut-il fixer pour déterminer totalement la composition du système à l'équilibre ? Justifier.

**I.7b)** On décide de fixer la température  $T$  et la pression  $P$ . Déterminer les deux relations permettant de fixer  $P(\text{CO})$  et  $P(\text{CO}_2)$

**I.7c)** A l'aide de l'expression de  $\Delta_r G^0 (T)$ , exprimer l'expression de la fraction molaire en monoxyde de carbone  $x(\text{CO})$  en fonction de  $P$ ,  $P^0$  et  $K^0(T)$

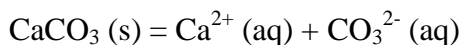
Le diagramme suivant représente la fraction molaire en monoxyde de carbone  $x(\text{CO})$  en fonction de la température  $T$  et pour deux pressions différentes ( $P = 1 \text{ bar}$  et  $P = 10 \text{ bar}$ ).



**I.7d)** Déterminer les conditions de pression et de température favorisant la formation de monoxyde de carbone.

## II Solubilité en solution aqueuse du carbonate de calcium

On considère la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau :



**II.1a)** Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298K.

**II.1b)** En déduire le sens d'avancement de la réaction et une conclusion qualitative sur la solubilité du carbonate de calcium en solution aqueuse.

Nous allons étudier dans la partie suivante l'influence du pH sur la solubilité d'un solide . Pour rappel, le pH a une influence sur la solubilité d'un solide en solution aqueuse si l'anion ou le cation issu de ce solide a des propriétés acido-basiques en solution aqueuse.

On supposera les concentrations faibles et on assimilera les activités des ions en solution à leurs concentrations molaires.

**II.2a)** Rappeler la définition du produit de solubilité du carbonate de calcium  $K_s$ .

**II.2b)** En tenant compte des différents équilibres acido-basiques en solution aqueuse, écrire les équations des réactions modélisant les transformations chimiques accompagnant la dissolution du carbonate du calcium et donner l'expression des constantes d'équilibre de réaction associées.

**II.2c)** Définir la solubilité notée  $s$  du carbonate de calcium en solution aqueuse à la température  $T$ .

**II.2d)** Exprimer la solubilité  $s$  en fonction des concentrations des espèces en solution puis en fonction de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_s$ .

**II.2e)** Prévoir l'évolution qualitative de la solubilité du carbonate de calcium lorsque le milieu s'acidifie. Cela est-il en conformité avec le principe de Le Châtelier ?

**II.3a)** Tracer un diagramme de prédominance des espèces  $\text{CO}_2 \text{aq}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à  $T = 298\text{K}$ .

On notera  $pS = -\log s$ .

**II.3b)** En effectuant les approximations appropriées, déterminer  $pS$  en fonction du pH,  $pK_1$  et de  $pK_2$  dans chaque domaine de prédominance des espèces.

On tiendra compte dans le domaine de prédominance du dioxyde de carbone de la concentration maximale du dioxyde de carbone à saturation à 298K de  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

**II.3c)** Tracer un graphique représentant de manière continue  $pS$  en fonction du pH dans la zone de pH appropriée et en faisant apparaître les différents domaines de prédominances des espèces

**II.4)** En déduire les conditions dans lesquelles il faut se placer pour éviter la formation de carbonate de calcium en solution aqueuse. Quel est l'inconvénient de se placer dans de telles conditions?

### III Dosage d'un acide fort par la soude carbonatée

On cherche dans cette partie à étudier l'influence sur le dosage d'un acide fort de la l'utilisation de soude ou de potasse carbonatées.

Sous une pression de  $\text{CO}_2$  de 1 bar, un litre d'eau dissous  $3,3 \cdot 10^{-2}$  mol de dioxyde de carbone à  $T = 298\text{K}$ .

**III.1a)** Donner la structure de Lewis ainsi que la géométrie du dioxyde de carbone. Justifier.

**III.2a)** Rappeler la définition d'un acide et d'une base selon Brönsted.

**III.2b)** Rappeler la méthode de la réaction prépondérante pour le calcul de pH. Comment détermine t'on cette réaction prépondérante ?

**III.2c)** Déterminer la composition de la solution ainsi que son pH en utilisant la méthode de la réaction prépondérante.

**III.3a)** Rappeler la définition d'une solution tampon et les différentes manières d'en élaborer une.

**III.3b)** Expliquer qualitativement pourquoi la solubilité de  $\text{CO}_2$  dans une solution tampon de pH donné augmente quand le pH de cette solution tampon augmente.

Un litre d'une solution de potasse a absorbé une quantité de matière  $n$  en dioxyde de carbone ( $n < 0,05$ )

**III.4a)** En considérant les réactions prépondérantes successives, déterminer sa composition qualitative puis son pH en fonction de  $n$ .

**III.4b)** Est-il possible de mettre en évidence la carbonatation de la potasse par une simple mesure de pH ? Justifier.

On effectue ensuite le dosage volumétrique de 10,0 mL de la solution de potasse carbonatée précédente (diluée à 100mL) par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré.

**III.5a)** Décrire brièvement le fonctionnement d'un pH-mètre. Préciser le type de grandeur physique mesurée et la nature des réglages nécessaires avant toute mesure de pH. Faire un schéma des électrodes de mesures (électrode de verre et électrode au calomel) et préciser brièvement leur principe de fonctionnement.

**III.5b)** Quelle est la verrerie nécessaire pour effectuer toutes les étapes de ce dosage ?

**III.5c)** Pourquoi dilue t'on la solution de potasse carbonatée?

Lors du dosage, on constate que :

-en utilisant la phénolphthaléine, le virage se fait pour un volume de solution titrante

$$V_1 = 9,0 \text{ mL}$$

-en utilisant l'hélianthine, le virage se fait pour un volume de solution titrante  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$

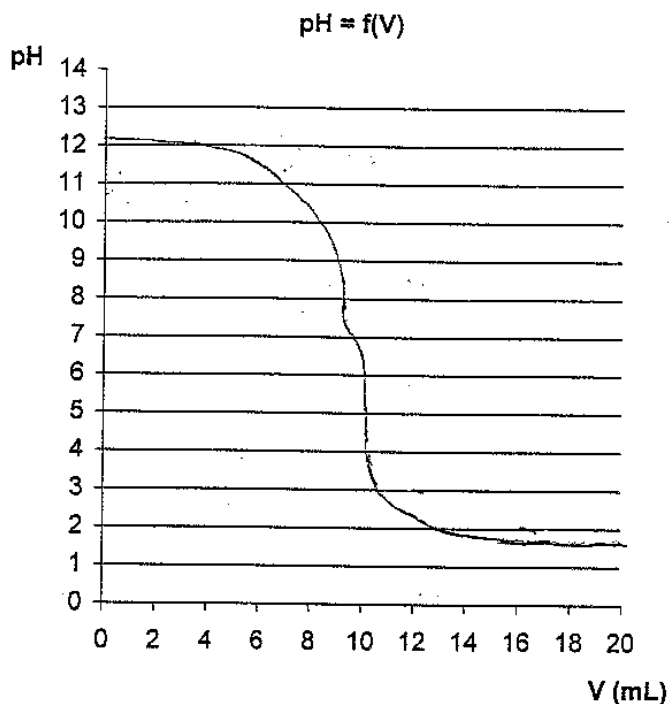
**III.6a)** Quelles sont les espèces dosées en présence de :

- phénolphtaléine ?
- hélianthine ?

Expliquer qualitativement la différence de volumes équivalents obtenus.

**III.6b)** Les réactions de dosage sont-elles totales ?

La courbe de dosage acido-basique  $\text{pH} = f(V)$  de la solution de potasse carbonatée précédente diluée à 100mL par de l'acide chlorhydrique  $C_A = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  est représentée ci-contre.



**III.7)** Reproduire la courbe et placer les zones de virage des indicateurs colorés et les volumes équivalents  $V_1$  et  $V_2$ .

**III.8a)** Déterminer la composition de la solution lors du virage de couleur de la phénolphtaléine puis lors du virage de l'hélianthine.

**III.8b)** Après avoir établi des bilans de matière lors des deux sauts de pH, déterminer la composition initiale de la potasse carbonatée (valeur de n).

**III.9)** Un dosage en présence d'hélianthine sans suivi pH-métrique permet t-il de mettre en évidence la carbonatation de la soude ? Expliquer.

**III.10)** Retrouvez par le calcul le pH de la solution lors du virage de la phénolphtaléine et lors du virage de l'hélianthine (justifier les réponses).

## **OPTION C : physique**

[voir autre fichier]