



XXXII° OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE « COUP DE COEUR »

Novembre - Décembre 2015

REEMPLIR EN LETTRES MAJUSCULES,

LISIBLEMENT et COMPLETEMENT

Si cette page de garde n'est pas ENTIEREMENT remplie, votre copie ne sera pas corrigée.

M., Mlle
(rayer la mention inutile)

NOM :

Prénom :

Date de naissance :

Adresse :

Code postal et ville :

N° tél. du candidat :

N° portable :

Adresse Mail :

Lycée :

Classe :

Professeur de Chimie :

XXXII° OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE « COUP DE COEUR »

Novembre-Décembre 2015

- Durée : 2 h
- Répondre directement sur le sujet qui sera le seul document corrigé.
- Le sujet comporte 6 parties qui sont indépendantes. Ce sujet est délibérément très long, les différentes parties peuvent être traitées dans n'importe quel ordre.

Tour du monde à la voile...

Une histoire de chimie et d'énergie ?

1. Un peu de culture chimique.....	2
2. Cellules photovoltaïques : des cellules au silicium aux cellules CGSI.....	4
3. Les voiles en polyester.....	7
3.1 Qu'est-ce qu'un ester ?.....	7
3.2 Qu'est-ce qu'un polymère ?	9
3.3 Synthèse d'un précurseur du polymère PET.....	10
4. Une « bouillotte magique » pour se réchauffer les mains.....	13
4.1 A propos de l'éthanoate de sodium.....	14
4.2 Dosage de l'ion éthanoate.....	15
4.3 Comment interpréter le dégagement de chaleur ?	16
5. Le glucose pour le marin, une source d'énergie.....	17
5.1 A propos du glucose	17
5.2 Dosage du glucose.....	18
5.3 Le glucose source d'énergie.....	19
6. Une enquête de Valentin... Disparition de la pile à combustible à hydrogène !	20

La notation tiendra compte de la présentation, rédaction et orthographe de la copie.

5 points

Introduction

Si nos ancêtres étaient capables de naviguer avec pour seuls instruments, la montre et la boussole, les voiliers d'aujourd'hui ne cessent d'être équipés d'appareils très énergivores : GPS, radio, pilote automatique, ordinateur, éclairage (intérieur et feux de signalisation), chauffage, réfrigérateur, désalinisateur...

La solution classique est d'utiliser un moteur Diesel associé à un alternateur pour recharger des batteries, mais lors de sa dernière édition, le Vendée Globe a présenté un nouveau défi : diminuer l'utilisation de gasoil en s'appuyant sur les sources d'énergie renouvelables et ainsi contribuer à la recherche et au développement de solutions durables et responsables.

Par exemple, une entreprise française a créé des cellules photovoltaïques qui s'intègrent directement sur les voiles du bateau. Les premiers tests effectués sur la Route du Rhum se sont avérés concluants. Grâce à la méthode dite de l'encapsulage, des ingénieurs ont inséré des films photovoltaïques dans les voiles en polyester. Ils utilisent la technique des cellules CIGS. « C'est ce que nous utilisons pour parvenir à un support souple et mince, de 65 micromètres. C'est un foulard de soie ! » raconte Alain Janet qui dirige l'entreprise Solar Cloth System.

D'autre part, lors des compétitions telles que Le Vendée Globe ou la Route du Rhum, une alimentation énergétique riche en sucre est nécessaire aux marins. Ces derniers devront également trouver des moyens pour lutter contre des conditions climatiques souvent difficiles...

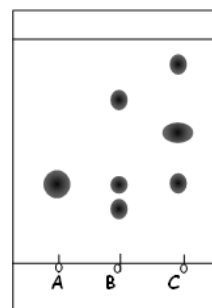
1. Un peu de culture chimique...

Chaque proposition peut admettre une ou plusieurs réponses correctes. Entourer les bonnes réponses. Une réponse fausse enlève une réponse juste.

1 point par bonne réponse

1. Le numéro atomique du silicium est $Z = 14$. La structure électronique de l'atome de silicium est K(2)L(8)M(4)
 - a) il appartient à la même famille que le carbone ($Z = 6$)
 - b) l'atome est trivalent (sa valence est 3)
 - c) tous les atomes de silicium possèdent 14 protons et 14 neutrons.
2. L'Indium ($Z = 49$) appartient à la même famille que l'Aluminium ($Z = 13$). L'atome d'Indium possède :
 - a) 2 électrons sur sa couche externe
 - b) 3 électrons sur sa couche externe
 - c) 4 électrons sur sa couche externe
 - d) 5 électrons sur sa couche externe
3. La molécule de dioxyde de carbone CO_2 a une géométrie :
 - a) coudée
 - b) linéaire
 - c) triangulaire
4. La molécule de dioxyde de carbone CO_2 possède des doublets :
 - a) non liants
 - b) 2 doublets liants
 - c) cette molécule est polaire
 - d) les liaisons de cette molécule sont polarisées.

5. Le carbone végétal est :
- le carbone fossile
 - le carbone contenu dans le dioxyde de carbone
 - le carbone contenu dans les molécules formant les végétaux
 - le carbone contenu dans le sol sous forme d'ions carbonate, CO_3^{2-} .
6. La combustion complète du glucose de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:
- produit de l'eau et du dioxyde de carbone
 - produit du carbone et du dioxyde de carbone
 - fournit 12 moles de CO_2 pour 1 mole de glucose
 - nécessite 6 moles de dioxygène pour 1 mole de glucose
7. La réaction de photosynthèse :
- est exothermique
 - permet aux plantes de se développer
 - consomme du dioxyde de carbone
 - a pour équation chimique : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
8. Parmi les sources d'énergie fossiles, on ne trouve pas :
- le charbon de bois
 - le gaz naturel
 - le gaz de schiste
 - la houille
9. Parmi les énergies renouvelables, on ne trouve pas :
- l'énergie solaire photovoltaïque
 - les biocarburants
 - les énergies marines
 - l'énergie nucléaire
10. La chimie verte :
- n'utilise aucun produit pétrolier
 - est la chimie des végétaux
 - repose sur 12 principes visant à réduire l'impact d'une synthèse sur l'environnement
11. Le chromatogramme ci-contre permet d'affirmer :
- Le dépôt B contient le même composé que le dépôt A
 - Les dépôts B et C contiennent les mêmes composants
 - Le dépôt C est pur

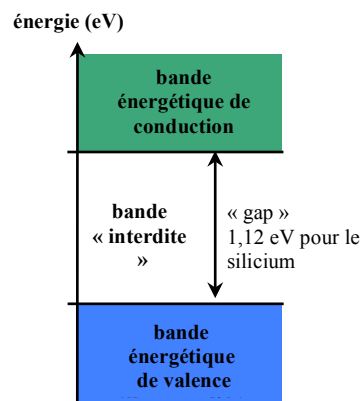


2. Cellules photovoltaïques : des cellules au silicium aux cellules CGSI

Doc 1 : Conduction électrique dans la matière

Un atome possède plusieurs niveaux d'énergie. Dans un matériau constitué des mêmes atomes, ces nombreux niveaux se superposent pour former des bandes d'énergie, séparées par des « bandes interdites », c'est-à-dire où il n'existe pas de niveaux d'énergie pour les électrons. Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier : la dernière bande complètement remplie est appelée **bande de valence**, la bande d'énergie permise qui la suit est appelée **bande de conduction** (qui peut être vide ou partiellement remplie). La différence d'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « **gap** ».

Les électrons de la bande de valence qui assurent les liaisons covalentes entre les atomes du réseau, ne participent pas aux phénomènes de conduction. Les électrons dits « libres » occupent la bande de conduction et assurent ainsi la conductivité électrique du matériau.

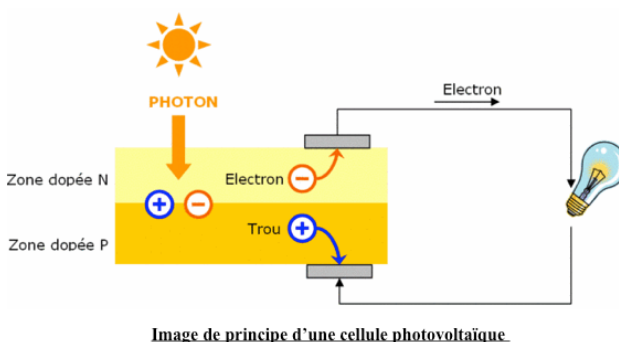


Doc 2 : L'effet photoélectrique et l'effet photovoltaïque : une interaction lumière-matière.

Certains matériaux peuvent produire une petite quantité de courant sous l'effet de la lumière, c'est l'effet photoélectrique (découvert en 1838 par le français Edmond Becquerel).

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, le photon peut être absorbé s'il a une énergie supérieure au gap, et permettre ainsi à des électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Si le semi-conducteur a été préalablement dopé (création d'un champ électrique interne entre les couches dopées n et les couches dopées p), il y a accumulation des électrons libres créés par l'absorption de photons dans la zone n et accumulation de trous positifs dans la zone p et on obtient une pile : c'est l'effet photovoltaïque.



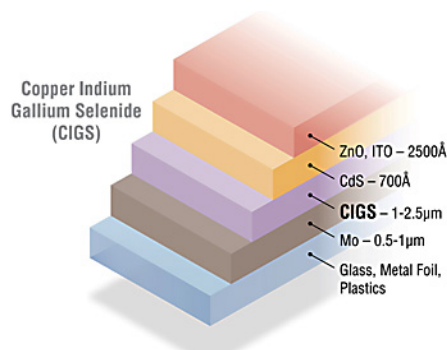
Doc 3 : Les cellules photovoltaïques au silicium.

Le semi-conducteur le plus utilisé actuellement dans les cellules photovoltaïques est le silicium qui est le deuxième élément le plus abondant de la couche terrestre. On le trouve dans le sable sous forme de dioxyde de silicium (ou silice), SiO_2 . Il est utilisé soit sous forme Si-monocristallin (rendement de 15 % à 25 %), soit sous forme Si-multicristallin (rendement 11 à 15 %), soit sous forme Si-amorphe (rendement 5 à 9 %). Sous forme cristalline, le rendement de conversion énergétique diminue lorsque la température augmente et lorsque l'intensité lumineuse diminue, mais la durée de vie est de plus de 30 ans. Sous forme amorphe, il y a beaucoup moins de variations liées à l'augmentation de la température ou sous un éclairage affaibli (nuages) mais la durée de vie est de l'ordre de 15 ans et le rendement diminue au cours du temps.

Pour comparer les différents types de systèmes, on calcule le temps de retour en énergie : c'est-à-dire la durée au bout de laquelle le fonctionnement du système a produit autant d'énergie qu'il n'en a fallu pour le construire. Le temps de retour énergétique est de 3,6 années pour le silicium cristallin, 3,3 années pour le silicium multicristallin et de 1,2 année pour le silicium amorphe. Ce dernier déposé en couche mince de 2 μm peut être greffé sur des panneaux souples.

Doc 4 : Les cellules CIGS

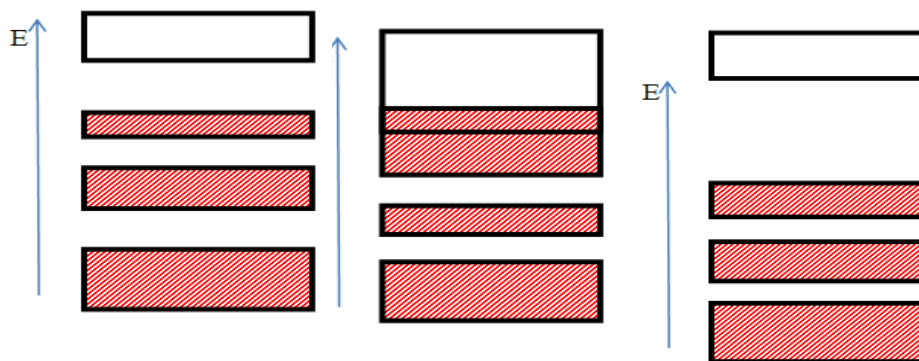
Les cellules CIGS sont constituées d'un matériau photovoltaïque, composé d'un alliage de Cuivre, d'Indium, de Gallium et de Sélénium. Il est fréquemment utilisé en couche mince dans la fabrication de panneaux solaires flexibles. La technologie CIGS possède actuellement un rendement de 12 à 20 % pour un temps de retour énergétique de 1,2 année avec peu d'effet de la température et de la couverture nuageuse. Cependant, il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules (matières premières rares et prix de l'Indium dont le coût a flambé avec son utilisation dans les écrans tactiles).



A l'aide des documents précédents et de vos connaissances, répondre aux questions suivantes.

- 2.1 Attribuer les termes conducteur, semi-conducteur et isolant aux différents diagrammes d'énergie représentés à une température de 0K. Les parties hachurées correspondent à des bandes remplies par des électrons, les bandes blanches ne contiennent pas d'électron

3 points



- 2.2 Donner un exemple d'expérience qui a permis de montrer que l'énergie des électrons d'un atome est quantifiée.

2 points

- 2.3 Quelle est la longueur d'onde associée à un photon d'énergie de 1,65 eV, qui est la valeur du gap d'une cellule de type CuGaSe_2 ? Quelle est la couleur absorbée ?

Donnée : L'énergie d'un photon est donnée par la relation : $E = hc / \lambda$ où $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck), $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ (célérité de la lumière) et λ la longueur d'onde, E s'exprime souvent en eV avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

4 points

- 2.4 A partir des documents 3 et 4, donner sous forme de tableau les avantages et les inconvénients des différentes cellules photoélectriques présentées. Conclure

8 points

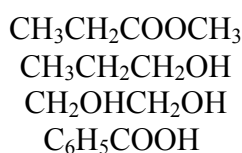
3. Les voiles en polyester

3.1 Qu'est-ce qu'un ester ?

Document 1 :

- Les esters sont des composés comportant un groupement conférant à la molécule la fonction ester : R_1COOR_2 où R_1 et R_2 sont des groupements alkyles (ou benzénique Ph).
- La réaction chimique classique de formation étant :
$$R_1COOH + R_2OH = R_1COOR_2 + H_2O$$
(Si R_1 est le groupe méthyl et R_2 le groupe éthyl, le composé R_1COOR_2 se nomme **éthanoate d'éthyle**)
ou
$$C_6H_5COOH + R_2OH = C_6H_5COOR_2 + H_2O$$
(Avec Ph symbole du groupement benzénique, C_6H_5-)
 $C_6H_5COOR_2$ avec $R_2 = CH_3-CH_2-$ se nomme le **benzoate d'éthyle**
- Cette réaction d'estérification est une réaction lente, réversible et athermique
- Cette réaction est catalysée par les ions H^+

3.1.1 Parmi les molécules qui sont représentées ci-dessous quelle(s) est(sont) celle(s) qui est(sont) un(des) ester(s) ?



2 points

3.1.2 Combien existe-t-il d'isomère(s) de formule brute $C_3H_6O_2$ présentant une fonction ester ? Citer-le(les) en indiquant la(leur) formule semi-développée et leur nom.

3 points

3.1.3 Parmi les composés cités dans la question 1, repérer ceux qui vont avoir un rôle dans la formation d'un ester : noter-les, donner leur nom. Dans ces composés-là, entourer le(les) groupement(s) fonctionnel(s) et préciser la fonction chimique.

4 points

On fait réagir 10,0 g d'acide dodécanoïque de formule $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$ avec 3,0 g de propan-1-ol.

Données : Masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: $M(C) = 12$; $M(H) = 1$; $M(O) = 16$.

3.1.4 Écrire l'équation bilan de la réaction chimique réalisée.

4 points

3.1.5 Quelles sont les caractéristiques de la réaction ?

1 point

3.1.6 Nommer le produit organique formé par la réaction.

2 points

3.1.7 Calculer le nombre de moles d'acide et d'alcool initialement introduits. Que peut-on remarquer ?

5 points

3.1.8 Déterminer la masse maximale théorique de produit qui pourrait se former lors de cette réaction.

4 points

3.1.9 Le rendement de la réaction est de 60 %, quelle masse d'ester a-t-on obtenu ? Pourquoi un tel rendement ?

3 points

Lors de la synthèse de l'ester on a ajouté quelques mL d'acide sulfurique concentré.

3.1.10 Quelle est la formule chimique de l'acide sulfurique. Pour quelle raison ce composé est-il un acide ? Préciser le rôle principal de l'acide sulfurique dans cette réaction.

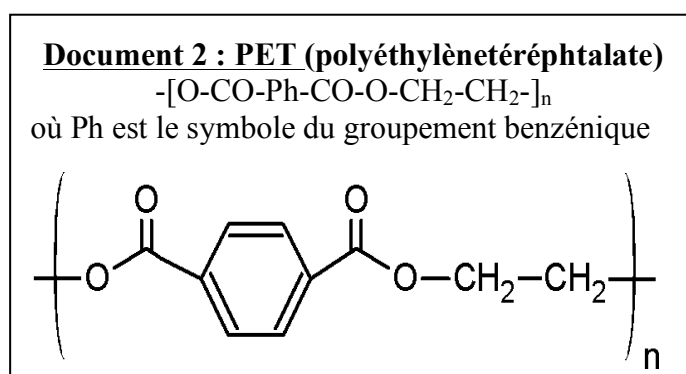
3 points

3.2 Qu'est-ce qu'un polymère ?

3.2.1 *La synthèse d'un polyester nécessite l'emploi d'un diacide et d'un diol. Écrire l'équation associée à la réaction de l'acide hexanedioïque sur l'éthane-1,2-diol*

4 points

*Le dimère obtenu ci-dessus peut à son tour réagir avec l'acide hexanedioïque et l'éthane-1,2-diol et ainsi de suite pour conduire au polymère suivant : $[-OOC-(CH_2)_4-COOCH_2CH_2-]_n$
Le polyester utilisé pour les voiles de bateau est le PET (polyéthylènetéréphtalate)*



3.2.2 Quel est l'usage du PET dans la vie de tous les jours ?

2 points

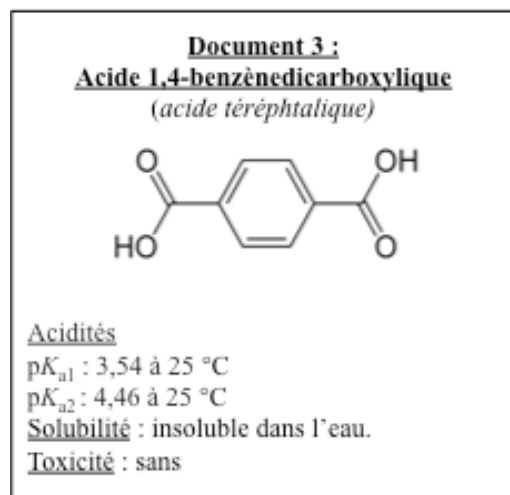
3.2.3 Comment nomme-t-on « n » ?

1 point


3.2.4 Quels sont les réactifs (noms et formules) qui permettent d'obtenir ce polymère ?

4 points

3.3 Synthèse d'un précurseur du polymère PET




Document 4 : Paraxylène



Étiquetage (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)

Pictogrammes de danger :



Mention d'avertissement : Danger

Mentions de danger :

H226	Liquide et vapeurs inflammables.
H304	Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
H312	Nocif par contact cutané.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux.
H332	Nocif par inhalation.
H335	Peut irriter les voies respiratoires.

Document 5 : Couples redox de l'ion permanganate en fonction du pH du milieu

MnO_4^- (violet) / Mn^{2+} (incolore) à pH = 2
 MnO_4^- / MnO_2 (solide marron) à pH = 5

Le précurseur que l'on désire synthétiser est l'acide 1,4-benzènedicarboxylique, il est obtenu par oxydation du paraxylène.

3.3.1 Quelles sont les formules brutes de ces deux composés ?

2 points

3.3.2 Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction du couple acide 1,4-benzènedicarboxylique / paraxylène en utilisant les formules brutes.

3 points

Pour atteindre cet objectif, on met le paraxylène en présence d'une substance oxydante en solution aqueuse qui donne au milieu réactionnel une coloration violette. Après avoir chauffé ce mélange (première étape de cette synthèse), un solide marron apparaît suite à la réaction chimique produite.

3.3.3 Quelle est cette substance oxydante (formule et nom) ?

2 points

3.3.4 Quel procédé technique permet de réaliser la première étape de la synthèse ?

Montage à reflux
Filtration sur Büchner
Appareil à distiller
Évaporateur rotatif
Ampoule à décanter

1 point

3.3.5 Faire le schéma légendé du dispositif expérimental adéquat.

4 points

3.3.6 Quel est le solide marron (formule et nom) obtenu suite à la réaction ?

2 points

3.3.7 Comment procéder à l'élimination de ce solide marron ?

2 points

3.3.8 Au pH du milieu réactionnel, le composé désiré dans l'opération est sous forme ionisée (${}^{-}\text{OOC-Ph-COOH}$ ou ${}^{-}\text{OOC-Ph-COO}^{-}$) en solution aqueuse. Comment procéder alors, pour isoler facilement l'acide 1,4-benzènedicarboxylique.

Donnée : on dispose d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique.

3 points

- 3.3.9 En utilisant les différentes informations données dans les questions précédentes, faire une synthèse des différentes étapes du protocole simplifié permettant d'isoler l'acide 1,4-benzènedicarboxylique en précisant leur rôle.

5 points

4. Une « bouillotte magique » pour se réchauffer les mains

En cas de grand froid, nos marins pourront apprécier la « bouillotte magique » qui est auto-chauffante. En tordant une petite pastille métallique à l'intérieur de la bouillotte, on déclenche la cristallisation d'une solution d'acétate de sodium. C'est le changement d'état qui produit l'énergie thermique. La température obtenue est d'environ 50 °C. Une fois refroidie et régénérée, elle peut être réutilisée.

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$.

Document 1 : L'éthanoate de sodium ou acétate de sodium.

L'acétate de sodium (nom trivial de l'éthanoate de sodium NaCH_3CO_2 ou NaCH_3COO) est un solide blanc très soluble dans l'eau. La dissolution de l'acétate de sodium dans l'eau est un processus endothermique : il faut un apport d'énergie (dite « réticulaire ») pour rompre la structure cristalline de l'éthanoate de sodium et obtenir les ions CH_3CO_2^- et Na^+ mais l'hydratation des ions libres libère de l'énergie.

La bouillotte achetée dans le commerce contient une solution sursaturée d'acétate de sodium. La cristallisation de cette solution sous forme de cristaux d'acétate de sodium trihydraté ($\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), à l'inverse de la dissolution, est une réaction fortement exothermique.

Acétate de sodium

Solubilité

à 25 °C : $s = 3,7 \text{ mol.L}^{-1}$ à 50 °C :
 $s = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Températures de fusion

$T_f = 324^\circ\text{C}$ (anhydre)

$T_f = 58^\circ\text{C}$ (trihydraté)

Document 2 : Quelques définitions

La **solubilité**, notée s , d'une espèce chimique, exprimée en g.L^{-1} ou en mol.L^{-1} est la masse maximale ou la quantité de matière de cette espèce que l'on peut dissoudre dans un litre de solution à une température donnée.

Solution saturée : une solution est dite « saturée » en un composé A, si sa concentration est égale à la solubilité de ce composé dans le solvant à une température donnée.

Solution sursaturée : une solution est dite « sursaturée » en un composé A si sa concentration est supérieure à la solubilité de ce composé dans le solvant à une température donnée. Cette solution n'est pas stable, et l'ajout d'un petit cristal de soluté (germe de cristallisation) à la solution sursaturée, ou une légère perturbation mécanique, entraîne la prise en masse rapide du soluté. La concentration diminue alors jusqu'à la valeur de la solubilité.

Document 3 : Les acides et les bases

Un acide (AH) est une molécule ou un ion capable de céder un ion H^+ (ou proton) au cours d'une transformation chimique : $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$.

Une base est une molécule B ou un ion A^- capable de capter un ion H^+ au cours d'une transformation chimique : $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$ ou $\text{A}^- + \text{H}^+ = \text{AH}$

Document 4 : Titrage

Doser (ou titrer) une espèce chimique consiste à déterminer sa quantité de matière dans un volume donné ou sa **concentration**. Lors d'un titrage, on fait réagir un volume connu de la solution contenant l'espèce chimique à doser (réactif titré) avec une autre espèce chimique (le réactif titrant) d'une solution de concentration connue.

Equivalence lors d'un titrage : A l'équivalence, les réactifs (titrant et titré) sont entièrement consommés, ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction du dosage.

4.1 A propos de l'éthanoate de sodium

4.1.1 Calculer la masse molaire de l'éthanoate de sodium trihydraté, ($\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$).

3 points

4.1.2 Quelle masse d'éthanoate de sodium trihydraté doit-on peser pour préparer à 25°C, 100 mL d'une solution S de concentration de 6,0 mol.L⁻¹ ?

3 points

4.1.3 Cette solution est-elle saturée ? Justifier votre réponse

2 points

4.1.4 Décrire de manière soignée (mode opératoire et/ou schémas) la préparation de la solution S, comme sur votre cahier de laboratoire.

6 points

4.1.5 L'ion éthanolate, CH_3CO_2^- est une base, écrire la formule de l'acide éthanique, qui est son acide conjugué.

1 point

4.1.6 Écrire la formule de Lewis de l'acide éthanique.

2 points

4.2 Dosage de l'ion éthanolate.

A partir de l'extrait du cahier de laboratoire d'un élève, consigné ci-dessous, et des documents 1, 2 et 3, répondre à la problématique suivante, en **faisant apparaître clairement votre démarche** :

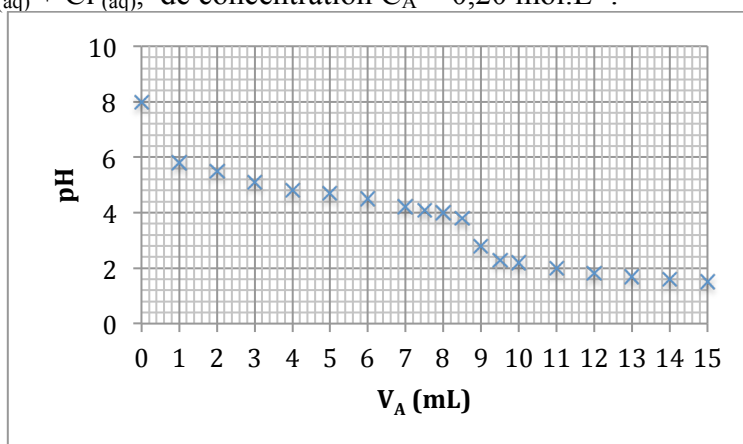
« La solution d'éthanolate de sodium trihydraté contenue dans une bouillotte chimique est-elle une solution sursaturée ? »

8 points

Extrait d'un cahier de laboratoire

Je dispose de la solution contenue dans la bouillotte que je dilue 100 fois cette solution.

Je réalise un dosage pH-métrique de 25,0 mL de la solution diluée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, de concentration $C_A = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.



L'exploitation de la courbe de dosage conduit à un volume équivalent, $V_E = 8,8 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de titrage est : $\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

4.3 Comment interpréter le dégagement de chaleur ?

4.3.1 Expliquer pourquoi une légère perturbation due au morceau de métal provoque la cristallisation dans la bouillotte ?

2 points

4.3.2 Expliquer l'augmentation de température dans la bouillotte ressentie par les utilisateurs. Quelle température maximale peut on espérer atteindre (justifier) ?

3 points

4.3.3 Le processus est-il réversible ? Justifier votre réponse.

2 points

5. Le glucose pour le marin, une source d'énergie

Le glucose est un nutriment particulièrement important pour le sportif. Il est consommé lors de l'effort et un apport en glucose peut-être nécessaire, sur la durée, par exemple via la consommation de boissons isotoniques. Ces boissons apportent du sucre : la source d'énergie par excellence. Il s'agit de glucose ou de saccharose, des sucres qui passent très rapidement dans le sang. Ils sont souvent associés à un autre type de sucre assimilé un peu plus lentement, les maltodextrines (dérivés de l'amidon).

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16 ; Na : 23

5.1 A propos du glucose

5.1.1 Le glucose est un glucide à assimilation rapide. Il a pour formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Dans la molécule, on trouve une fonction aldéhyde et 5 groupes hydroxyle. Sa chaîne carbonée est linéaire et les groupes hydroxyle sont portés par des atomes de carbone différents. En déduire la formule semi-développée du glucose.

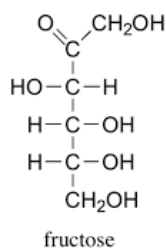
5 points

5.1.2 Repérer les atomes de carbone asymétriques du glucose et indiquer le nombre de stéréoisomères possibles.

3 points

5.1.3 Le fructose est un autre sucre simple que l'on trouve en abondance dans le miel et les fruits. La formule semi-développée du fructose est donnée ci-dessous. Comparer le glucose et le fructose.

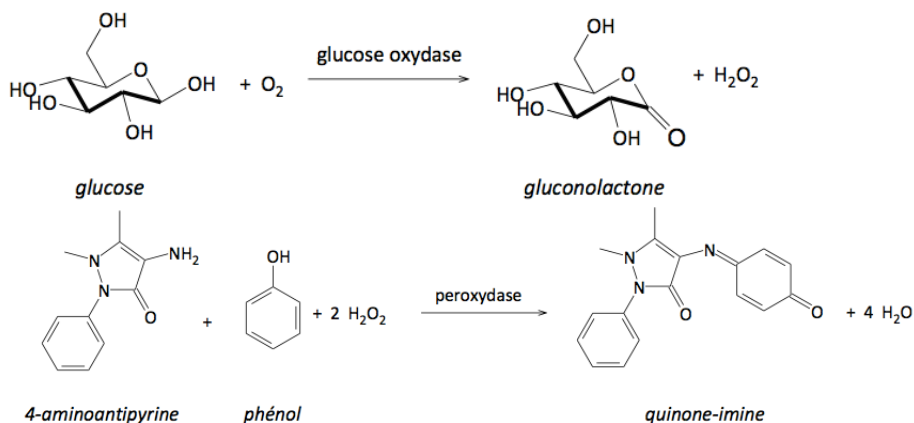
2 points



5.2 Dosage du glucose

On désire vérifier la concentration en glucose d'une boisson commerciale (notée X) dont l'étiquette indique : Teneur en glucose : 35 g.L^{-1} . Pour cela on met en œuvre le protocole suivant.

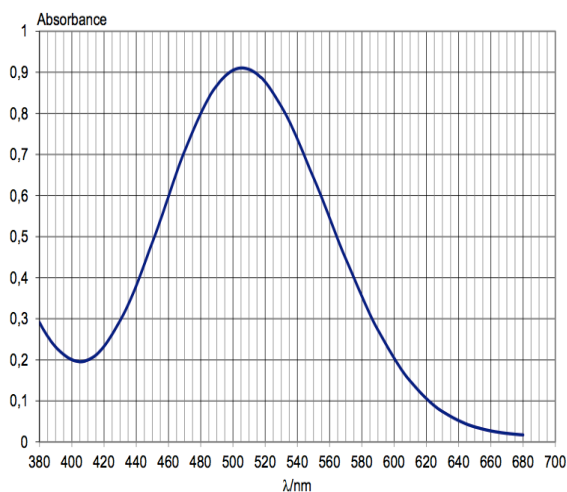
- Transformer le glucose (sous forme cyclique) en quinone-imine grâce à un réactif adapté selon les 2 réactions successives ci-dessous (la première consiste à oxyder le glucose et la seconde à produire une molécule colorée, la quinone-imine) :



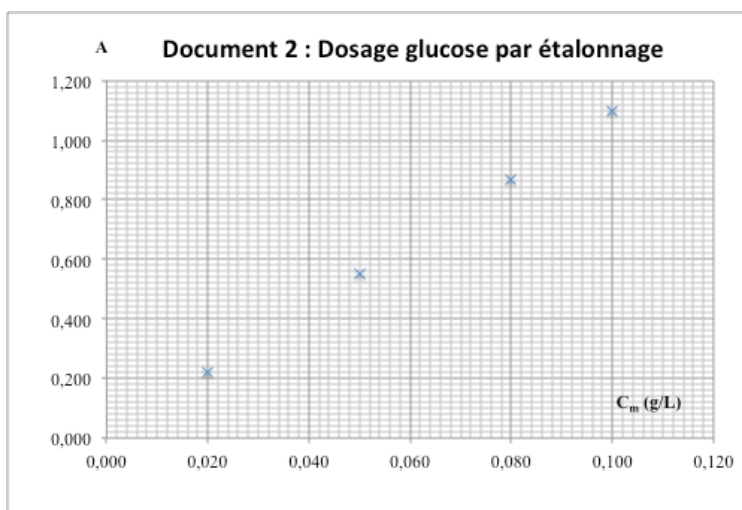
- Réaliser le spectre d'absorption de la quinone-imine qui est une molécule colorée, on obtient le document 1.
- Diluer 500 fois la boisson commerciale X.
- Préparer une gamme étalon à partir d'une solution aqueuse de glucose S_0 de concentration massique en glucose de $0,100 \text{ g.L}^{-1}$.

Solution	S_1	S_2	S_3
C_m : Concentration massique en glucose (g.L^{-1})	0,020	0,050	0,080

- Mesurer l'absorbance à 505 nm des différentes solutions obtenues après réaction du glucose et formation de la quinone-imine.
- Mesurer l'absorbance à 505 nm de la boisson X diluée 500 fois, après réaction du glucose et formation de la quinone-imine. On mesure $A = 0,851$.
- Tracer la courbe représentant A en fonction de C_m . On obtient le document 2.



Document 1



5.2.1 Faire la liste de la verrerie nécessaire pour préparer 50,0 mL de la solution S₂ sachant que l'on dispose du matériel indiqué ci-dessous et justifier votre choix.

- Fioles jaugées de 100,0 ; 50,0 ; 20,0 mL + Bouchons
- Eprouvettes graduées de 25 ; 50 et 100 mL
- Pipettes jaugées de 10,0 ; 20,0 et 25,0 mL + Propipette
- Bêchers de 50 et 100 mL

4 points

5.2.2 Déterminer la concentration massique en glucose de la boisson commerciale X, en faisant apparaître clairement votre démarche. Puis commenter la valeur obtenue.

6 points

5.2.3 Donner le nom et énoncer la loi utilisée pour déterminer cette concentration. Est-elle vérifiée dans le cas présent ?

2 points

5.3 Le glucose source d'énergie

Le glucose est directement brûlé dans le corps humain libérant ainsi l'énergie nécessaire à l'effort. La combustion complète du glucose libère du dioxyde de carbone et de l'eau.

Écrire l'équation de la réaction.

3 points

6. Une enquête de Valentin... Disparition de la pile à combustible à hydrogène !

Fin juin 2015

Valentin et son adjoint Clovis discutaient d'une ancienne affaire qui avait conduit à l'annulation d'une croisière à laquelle il devait participer.

Valentin : « Avec mon épouse et Christina Russo, nous étions invités sur le voilier d'éminents chimistes Pierre Lecoq et sa compagne Marie de Clèves pour une croisière en Méditerranée au mois d'août 2013. Mais à notre arrivée, sur les quais de l'Estaque régnait une effervescence peu commune.

Christina nous informa que le voilier Rose-des-Vents avait été cambriolé dans la nuit et sa pile à combustible avait été dérobée.

- Ah mon ami, vous arrivez à point ; c'est une catastrophe, on ne peut plus partir. Le voilier est sous scellés suite au vol de la pile à combustible à hydrogène.
- C'est fâcheux mais l'enquête doit suivre son cours.
- Suivez-moi, je vais vous présenter Marie et Pierre.

Les présentations faites, la discussion s'orienta vers le vol et les problèmes rencontrés.

- Christina nous a dit que vous pourriez peut-être nous aider même si vous n'êtes pas d'ici.
 - Expliquez-moi le rôle de cette pile à combustible.
 - Notre voilier est entièrement autonome en énergie grâce à des sources renouvelables (éolienne, solaire) et à la technologie des piles à combustible qui alimente le moteur auxiliaire.
 - Personne n'a vu les voleurs partir avec cet objet assez volumineux tout de même.
 - Effectivement, les 170 cellules qui constituent la pile ne sont tout de même pas invisibles.
 - Quelle est la réaction qui a lieu dans ces cellules ?
 - Exactement. La réaction électrochimique contrôlée entre du dihydrogène et le dioxygène de l'air produit de l'électricité, de l'eau et de la chaleur. Elle s'opère dans une cellule composée de deux électrodes en acier de forme ondulée recouvertes de platine et séparées par un électrolyte.
 - Cet électrolyte est-il liquide ou solide ?
 - C'est une membrane polymère échangeuse de protons H^+ .
 - Le dihydrogène est-il stocké à bord ?
 - Oui dans un réservoir de volume 15,0 L sous une pression de 700 bars soit 3,0 kg de dihydrogène.
 - Ce système est-il efficace ?
 - Les performances sont intéressantes, jugez plutôt : plusieurs heures d'autonomie et selon les conditions d'utilisation, fourniture d'un courant électrique d'intensité 120 A.
 - Superbe.
 - Pouvez-vous faire accélérer l'enquête, s'il vous plaît ?
 - Je vais voir si je peux faire quelque chose.
- « Pourquoi diable a-t-on volé cette pile à combustible ? » pensait Valentin.

6.1 Définir ce que sont une oxydation et une réduction.

4 points

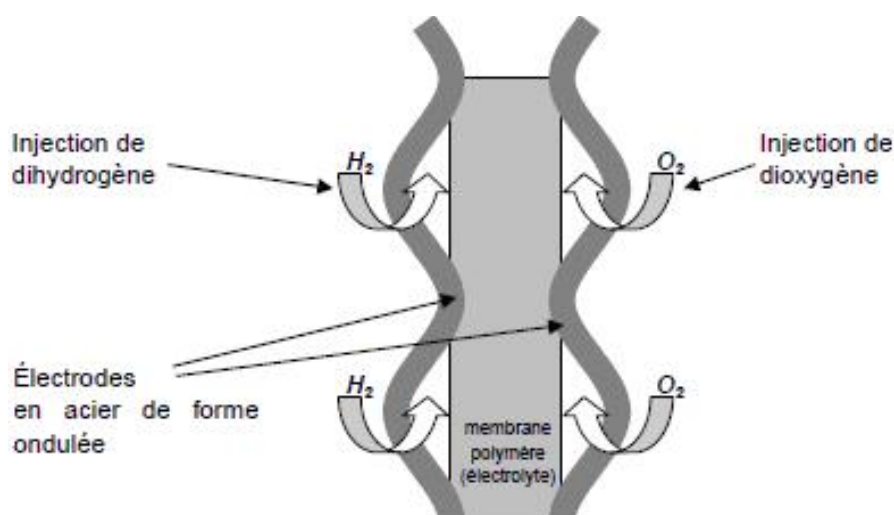
6.2 Donner les demi-réactions qui se déroulent aux électrodes en précisant la nature de ces dernières (cathode et anode).

Donnée : Les couples redox intervenant dans la pile sont $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$.

4 points

6.3 Écrire l'équation chimique simplifiée traduisant le bilan du fonctionnement de la pile ci-dessous.

2 points



6.4 La cellule élémentaire alimente le moteur d'appoint du voilier, indiquer sur le schéma ci-dessus

- le sens de circulation et la nature des porteurs de charge circulant à l'extérieur de la pile ;
- le sens conventionnel du courant électrique ;
- la polarité de chaque électrode ;
- le sens de circulation des protons H^+ dans la membrane polymère ou électrolyte.

5 points

6.5 Pourquoi utilise-t-on des électrodes ondulées ?

2 points

**Fin du sujet et bon vent à tous dans l'aventure
des Olympiades de la chimie**